

Der kinetische Isotopie-Effekt bei der Zersetzung von Deutero-Ameisensäuren an Metallkontakten

Johann Kral

Der kinetische Isotopie-Effekt bei der Zersetzung von Deutero-Ameisensäuren
an Metallkontakten

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Johann Kral

aus

Prachatitz/Böhmen

April 1959

Berichterstatter: Prof. Dr. G. -M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: **24. JUNI 1959**

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1958 bis Dezember 1958 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G. -M. Schwab,

danke ich herzlich für die Überlassung des interessanten Themas und für die lehrreichen Diskussionen.

Herrn Dr. J. Block möchte ich für sein gezeigtes Interesse am Fortgang der Arbeit und für seine Ratschläge bei der Überwindung von experimentellen und theoretischen Schwierigkeiten herzlich danken.

Inhaltsverzeichnis

Seite

<u>A. Einleitung</u>	1
<u>B. Theoretische Erwartung</u>	3
a) Definition und Ableitung	3
b) Abschätzung des Isotopie-Effektes	9
c) Berechnung des Isotopie-Effektes	10
<u>C. Experimenteller Teil</u>	12
a) Die Substanzen	12
1. Darstellung	12
2. Reinheit der Substanzen	12
3. I. R. -Aufnahmen	13
b) Untersuchungen mit dem Massenspektrometer	13
1. Untersuchungsmethode	13
2. Darstellung der Wasserstoffproben	15
3. Auswertung der Massenspektren	16
4. Appearance Potentials	16
c) Versuchsanordnung	19
1. Katalysator und Reaktionsteil	19
2. Messteil und Messbereich	20
3. Arbeitsweise	20
d) Zerfallsreaktionen an Silber	21
1. Vorversuche	21
2. Die Druckabhängigkeit	22
3. Messungen bei nullter Ordnung	23
e) Zerfallsreaktion an Platin	25
<u>D. Diskussion der Messergebnisse</u>	29
a) Der Isotopie-Effekt	29
1. Der Deuterierungsgrad	29
2. Der Temperaturkoeffizient	30
b) Der Reaktionsmechanismus	36
c) Die Theorie des elektronischen Faktors	39
<u>E. Zusammenfassung</u>	41
<u>F. Literaturverzeichnis</u>	43

A. Einleitung

Einen eindrucksvollen Beweis einer katalytischen Wirkung erbrachte J. W. DÖBEREINERs Feuerzeug, dessen Wirkungsweise die Zeitgenossen mit einer Zauberkraft verglichen. Obwohl seit diesem Zeitpunkt ein Jahrhundert verstrich, hat die Katalysforschung, die in der technischen Anwendung immer mehr an Bedeutung gewinnt, das Ziel, die Zauberformel zu finden, noch nicht erreicht. Doch die gesammelte Erfahrung, nicht nur auf dem Gebiet der Katalyse selbst, sondern auf den Gebieten der Festkörperphysik und der Quantenmechanik, um nur einige zu nennen, ermöglichte eine Verfeinerung der Erkenntnis der katalytischen Wirkung und förderte wesentlich die Theorie der heterogenen Katalyse. Als aufschlussreich erwiesen sich die Messungen von Aktivierungsenergien an Legierungen (Lit. 1-9), und zwar mit Hilfe der Ameisensäurezersetzung als bevorzugten Testreaktion, obgleich der Reaktionsweg selbst noch unbekannt blieb. Jedoch ein charakteristisches Merkmal zeigte sich bei diesen Untersuchungen besonders klar, das unter dem Begriff „der elektronische Faktor“ allgemein bekannt wurde (Lit. 10-15).

Durch Untersuchungen an HUME-ROTHERY-Phasen konnte als erster G. -M. SCHWAB (Lit. 5) den elektronischen Faktor durch Vergleich der Leitfähigkeit, beziehungsweise der Elektronendichte im 5s-Band bei Silber, mit den Aktivierungsenergien aufzeigen. Vom Standpunkt der Quantenmechanik sind für die Leitfähigkeit unbesetzte Elektronenzustände erforderlich, und wegen der Parallelität müssen wir in unserem Fall für den katalytischen Vorgang unbesetzte Elektronenzustände im Leitfähigkeitsband fordern. Es muss bei unserer Reaktion, bei der Dehydrierung von Ameisensäure, der Aktivierungsvorgang darin bestehen, dass die Elektronen aus der Ameisensäure in das Metall mehr oder weniger übergehen und dort freie Zustände besetzen. Dieser Reaktionstyp wird Donatorreaktion genannt. Im gegenläufigen Fall haben wir eine Akzeptorreaktion, bei der das Metall oder allgemein gesprochen der Katalysator seinerseits Elektronen abzugeben hat. Wie verbreitet dieser elektronische Einfluss hinsichtlich der Elektronenkonzentration ist, beweisen direkt die Widerstandsänderungen dünner Metallschichten (Lit. 8). Eine weitere Bestätigung sind die zahlreichen Untersuchungen an Legierungsreihen, insbesondere der Übergangsmetalle (Lit. 4, 7), und an Halbleitern, die von G. M. SCHWAB und seinen Mitarbeitern durchgeführt wurden (Lit. 16).

Trotz der Erfolge der Theorie des elektronischen Faktors ist der Gültigkeitsbereich dieser Theorie nicht genau festgelegt. Einige Vertreter dieser Theorie, wie K. HAUFFE und D. A. DOWDEN (Lit. 15 und 10), betrachten den Elektronenübergang selbst als den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt der Reaktion

und versuchen, die Aktivierungsenergie mit der Anregungsenergie der Elektronen in Zusammenhang zu bringen. Wie fragwürdig die Auffassung von HAUFFE und DOWDEN ist, wurde schon von D. D. ELEY (Lit. 13) und von G. -M. SCHWAB (Lit. 16) angedeutet, und es soll in dieser Arbeit durch die Untersuchung des Isotopie-Effektes versucht werden, über diese Streitfrage eine Entscheidung zu fällen.

Der Versuch, mit der Theorie des elektronischen Faktors den Reaktionsmechanismus zu erklären, ist noch nicht eindeutig gelungen, obwohl diese Theorie eine genaue Aussage macht, in welcher Richtung die elektronische Beanspruchung erfolgt. Es erscheint viel aussichtsreicher, die Frage über den Reaktionsmechanismus der Ameisensäurezersetzung an Metallen mit Hilfe des Isotopie-Effektes zu beantworten.

B. Theoretische Erwartung

a) Definition und Ableitung

Der kinetische Isotopie-Effekt tritt dann auf, wenn bei der geschwindigkeitsbestimmenden Spaltung einer Bindung durch Ersatz irgend eines der beiden Bindungspartner durch ein schwereres Isotop die Reaktionsgeschwindigkeit sich ändert (allgemein kleiner wird). Die Grösse des Isotopie-Effektes wird aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten K beider isotoper Molekeln gebildet, wobei sich die Indizes von K auf die substituierten Isotope beziehen (H = Wasserstoff, D = Deuterium).

$$\text{Isotopie-Effekt} = \alpha = K_H/K_D \quad (1)$$

Die erste theoretische Voraussage eines Isotopie-Effektes wurde auf Grund der Tunneltheorie gegeben. 1931 haben M. BORN und V. WEISSKOPF (Lit. 17) die Tunneltheorie für die heterogene Katalyse diskutiert, wobei die Durchlässigkeit der Potentialschwelle zunimmt, wenn die Potentialschwelle dünn ist und die Teilchen sehr leicht sind. Diese Theorie, die einen grossen Unterschied der Geschwindigkeitskonstanten voraussagte ($\alpha = 10^6$ - 10^8), wurde von E. CREMER und M. POLANYI (Lit. 18) experimentell durch die Hydrierung von Styrol überprüft. Der gemessene Isotopie-Effekt betrug $\alpha = 2,5$. Somit war die Tunneltheorie für diesen Fall widerlegt und der Isotopie-Effekt einer heterogenen katalytischen Reaktion experimentell belegt. Dieses Ergebnis wurde durch die unterschiedlichen Nullpunktsenergien gedeutet. Dass der Unterschied der Temperaturkoeffizienten von der Nullpunktsenergie herrührt, zeigten die Versuche von J. C. JUNGERS und H. S. TAYLOR (Lit. 19), sowie R. M. BARRER (Lit. 20) mit der Spaltung von Ammoniak und Deutero-Ammoniak an Wolfram, ebenso die Untersuchungen der Knallgasreaktion mit leichtem und schwerem Wasserstoff (Lit. 21). Diesen einfachen Ansatz, über die Nullpunktsenergien den Isotopie-Effekt zu berechnen, hatten schon H. EYRING und A. SHERMAN (Lit. 22) 1933 aufgestellt und für die wichtigsten isotopen Verbindungen die relativen spez. Geschwindigkeiten berechnet. Die weiteren Überlegungen zur Beschreibung der Isotopentrennung und von Gleichgewichten isotoper Austauschreaktionen (Lit. 23) bilden die Grundlage für die heutige Erklärung des Isotopie-Effektes.

Eine genaue Berechnung der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten isotoper Molekeln führte 1947 J. BIGEISEN (Lit. 24) durch, dessen Ableitung wegen ihrer allgemeinen Bedeutung kurz beschrieben werden soll.

Der Ausgangspunkt ist die Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten von S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER und H. EYRING (Lit. 25) mit folgendem Postulat:

Die Ausgangsstoffe stehen mit dem aktivierten Komplex im Gleichgewicht. Es wird weiterhin angenommen, dass die Reaktion diese Gleichgewichtskonzentration des aktivierten Komplexes nicht stört.

Die Reaktion soll im LONDONschen Sinne „adiabatisch“ (Lit. 26) verlaufen, das heisst die Reaktion verläuft auf einer Energieoberfläche, wodurch auch die Rechnung vereinfacht wird. Diese Vereinfachung ist deshalb erlaubt, weil in den meisten Fällen die elektronischen Energieniveaus so hoch sind, dass nur ein kleiner Bruchteil von Molekeln durch thermische Anregung elektronisch angeregt sein kann.

In der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten ist die Reaktionsgeschwindigkeit eine Funktion der Konzentration des aktivierten Komplexes und der Überschreitungsgeschwindigkeit des Potentialberges (Lit. 25, s. S. 184):

$$K = \frac{K \cdot C^\ddagger}{C_A \cdot C_B} \left(\frac{k \cdot T}{2 \cdot \pi \cdot m^\ddagger} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \quad (2)$$

- K = Geschwindigkeitskonstante
- K' = Transmissionskoeffizient
- $m^\ddagger$ = effektive Masse des aktivierten Komplexes in Richtung der Reaktion
- δ = die Länge des aktivierten Komplexes
- k = BOLTZMANNsche Konstante
- $C^\ddagger$ = Konzentration des aktivierten Komplexes
- C = Konzentration der Reaktanten A u. B
- T = absolute Temperatur

Weil die Energieoberflächen im wesentlichen gleich sind:

$$\delta_H = \delta_D, \quad (3)$$

folgt für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{K'_1}{K'_2} \frac{C^\ddagger \cdot C_{A_2}}{C^\ddagger \cdot C_{A_1}} \left(\frac{m_2^\ddagger}{m_1^\ddagger} \right)^{1/2} \quad (4)$$

Die Konzentrationsterme kann man durch das Verhältnis der Zustandssummen f von A und B ersetzen und die Transmissionskoeffizienten

$$K'_1 = K'_2 \quad (5)$$

gleichsetzen:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{f}{f^\ddagger} \left(\frac{m_2^x}{m_1^x} \right)^{1/2} \quad (6)$$

J. BIGELFISEN und M. G. MAYER (lit. 23) haben gezeigt, dass das Verhältnis der vollständigen Zustandssummen von zwei Isotopen Molekeln als einfache Funktion der Schwingungsenergie bzw. der Eigenfrequenzen (ν) ausgedrückt werden kann. Diese einfache Beziehung gilt deshalb, weil die Zustandssumme für die Translation für alle Temperaturen und die Zustandssumme der Rotation schon bei Zimmertemperatur klassisch ist. Bei der Zustandssumme der Rotation bilden H_2 und D_2 eine Ausnahme, jedoch bei nicht linearen, vielatomigen Molekeln, die Wasserstoff enthalten, sind die Trägheitsmomente hoch genug, so dass keine Rotationskorrektur notwendig ist. Die Funktion ist durch die Zustandssumme der Oszillation gegeben und hat folgende Form:

$$f = \frac{s_1}{s_2} \pi \frac{u_i}{u_i + \Delta u_i} \exp \Delta u_i / 2 \frac{1 - \exp -(u_i + \Delta u_i)}{1 - \exp - u_i} \quad (7)$$

s = Symmetriezahl, $\nu_i = h\nu/R\Gamma$, $\Delta u_i = (\nu_{i(1)} - \nu_{i(2)})hL/RT$; h = Plancksche Konstante, R = Gaskonstante, L = Loschmidtsche Zahl

Für den maximalen Isotopie-Effekt, bei dem im Übergangszustand eine vollkommene Lösung der H- oder D-Bindung erfolgt, wird für den aktivierten Komplex die Funktion

$$f^\ddagger = 1$$

und aus den letzten Gleichungen (6) und (7) ergibt sich dann:

$$\frac{K_H}{K_D} = \left(\frac{m_D^x}{m_H^x} \right)^{1/2} \frac{h\nu_D}{h\nu_H} \cdot \exp [(h\nu_H - h\nu_D) \cdot L / 2RT] \frac{1 - \exp (-h \frac{H \cdot L}{D \cdot L} RT)}{1 - \exp (-h \frac{H \cdot L}{D \cdot L} RT)} \quad (8)$$

Der letzte Term in Gleichung (8) ist eins bei Temperaturen bis zu 400° oder 500°C. Das Verhältnis der Schwingungsfrequenzen in (8) kürzt sich mit dem Massenfaktor, und das ergibt die einfache Beziehung:

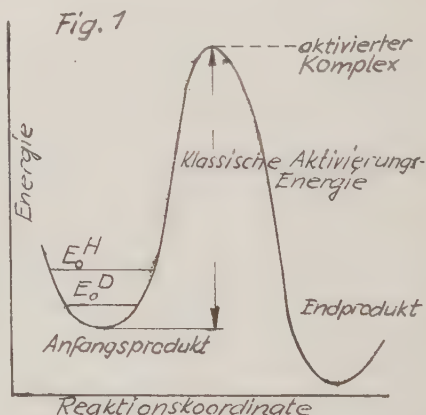
$$\alpha = \frac{K_H}{K_D} = \exp (h\nu_H - h\nu_D) \cdot L / 2RT \quad (9)$$

Wenn man die Eigenfrequenzen in die Nullpunktsenergien E_0 umrechnet, erhalten wir:

$$\alpha = \exp(E_{OH} - E_{OD})/RT. \quad (10)$$

Daraus ersieht man, dass der Isotopie-Effekt bei nicht zu hohen Reaktionstemperaturen sich einfach aus den Nullpunktsenergien E_0 bestimmen lässt. Diese Forderung wird nur dann exakt erfüllt, wenn im Übergangszustand die Bindung vollkommen gelöst wird. Im anderen Extremfall, wenn die Bindung des aktivierten Komplexes noch genau so gross ist wie im Anfangszustand, dann ergibt sich im Gegensatz zu Gleichung (10), wenn man für $f = f^*$ in Gleichung (6) einsetzt, ein kleinerer Effekt von $\alpha = \sqrt{2} = 1.4$. Für diesen Grenzfall wird die EYRING'sche Formel, Gleichung (6), klassisch und gehorcht dem Impulsgesetz. Dieser Übergang entspricht dem Korrespondenzprinzip. Es wird dann das Geschwindigkeitsverhältnis der Reaktion allein durch das Wurzelverhältnis der reduzierten Massen bestimmt und ergibt den minimalen Isotopie-Effekt (Lit. 24b, s. S. 718).

Aus der nebenstehenden Figur 1 ersehen wir den Isotopie-Effekt aus dem Reaktionsverlauf. Auch folgende Vereinfachungen sind zu erkennen: Beide Bindungen haben das gleiche Energieprofil, weil die Regel von TELLER und REDLICH erfüllt ist (Kraftkonstante unabhängig von isotoper Substitution), wie sich aus dem Vergleich des Verhältnisses der Eigenfrequenzen von Wasserstoff und Deuterium mit dem Wurzelverhältnis der beiden Massen ergibt. Bei völliger Isolierung der Bindungspartner im aktivierten Komplex tritt kein Unterschied der Nullpunktsenergien auf. Tatsächlich wird dem Übergangszustand im allgemeinen eine restliche Bindungsenergie (quantenmechanische Resonanzenergie) der ursprünglichen Partner zugeschrieben. Damit verbleiben auch Reste in den Unterschieden der Nullpunktsenergien, so dass sich der experimentelle Isotopie-Effekt mit dem maximalen nicht deckt.



Damit alle Vereinfachungen in der oben angeführten Ableitung besser übersehen werden können, sollen diese nochmals zusammenfassend dargestellt werden.

1. Die Länge des aktivierten Komplexes, Gl. (3), wird gleichgesetzt.
2. Die Transmissionskoeffizienten, Gl. (5), entsprechen sich und
3. es ist keine Bindung im aktivierten Komplex vorhanden, $f^* = 1$.
4. Die effektive Masse des aktivierten Komplexes ist gleich der Masse des isotopen Atoms, aus Gl. (6) und Gl. (8), nach der Regel von TELLER und REDLICH.

Die von J. BIGEISEN gegebene Ableitung ist für eine homogene Reaktion durchgeführt. Für unser Problem müssten wir von einer Gleichung ausgehen, die die Reaktionsgeschwindigkeit einer nullten Ordnung nach der transition state Theorie beschreibt. Für diese Forderung ist folgende Beziehung gegeben (Lit. 25, s. S. 375):

$$v_H = c_{aH} \frac{kT f_H^*}{f_{aH}} \exp - E_H/kT \quad (11)$$

k	=	BOLTZMANNsche Konstante
v_H	=	Reaktionsgeschwindigkeit der HCOOH
c_{aH}	=	HCOOH-Konzentration der Adsorptionsschicht
f_H^*	=	Zustandssumme des aktivierten Komplexes
f_{aH}	=	Zustandssumme des adsorbierten Zustandes
E_H	=	klassische Aktivierungsenergie

Die Gleichung (11) gilt auch für die deuterierte Ameisensäure, wenn alle Indizes H durch D ersetzt werden. Bevor wir das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten zwischen der gewöhnlichen und der deuterierten Ameisensäure bilden, führen wir auch hier folgende Vereinfachungen ein: Die Konzentrationsgrößen c_{aH} und c_{aD} sind wegen der nullten Ordnung gleich, ebenso die klassischen Aktivierungsenergien E_H und E_D und das Verhältnis der Zustandssummen für den aktivierten Komplex f_H^*/f_D^* wird näherungsweise gleich eins gesetzt. Durch diese Bedingungen erhalten wir für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten die vereinfachte Beziehung:

$$\alpha = \frac{v_H}{v_D} = \frac{f_{aD}}{f_{aH}} \quad (12)$$

Da die Eigenfrequenzen der Bindungsstretschwingungen der adsorbierten Molekel für die Ameisensäure an Silber nicht bekannt sind, muss diese Formel für unseren speziellen Fall abgeändert werden. Wir nehmen an, dass das Verhältnis der Zustandssummen f_g des Gases und das Verhältnis der Zustandssummen f_a des adsorbierten Zustandes sich nicht wesentlich unterscheiden:

$$\alpha = \frac{f_{aD}}{f_{aH}} = \frac{f_{gD}}{f_{gH}} \quad (13)$$

Der Isotopie-Effekt ist dann nur das Verhältnis von Zustandssummen und entspricht formal einer Gleichgewichtskonstanten einer hypothetischen Austauschreaktion:



Im Gegensatz zu Gleichgewichtsberechnungen isotoper Austauschreaktionen fordern wir jetzt, dass nur ein einziger (je nach Reaktionsmechanismus) Schwingungsfreiheitsgrad für die Konzentration des aktivierten Komplexes Bedeutung besitzt. Es ist dies eine Annahme, die für die Deutung des Isotopie-Effektes sehr wesentlich ist und später (s. S. 38) eingehend diskutiert wird.

Wenden wir uns wieder unserer Ableitung zu, um in Gleichung (13) den Ausdruck der Zustandssumme einzusetzen. Im Falle eines PLANCKschen Oszillators ist der Ausdruck der Zustandssumme (pro Mol) gegeben durch

$$f = 2 / (\sum_{\nu} h \nu L / 2RT) \quad (15)$$

und in Gleichung (13) eingesetzt:

$$\alpha = \frac{\sum_{\nu} h \nu_{\text{HL}} / 2RT}{\sum_{\nu} h \nu_{\text{DL}} / 2RT} = \frac{\exp h \nu_{\text{HL}} / 2RT - \exp -h \nu_{\text{HL}} / 2RT}{\exp h \nu_{\text{DL}} / 2RT - \exp -h \nu_{\text{DL}} / 2RT} \quad (16)$$

Bei niedrigen Temperaturen (bis 400°C) können die Glieder mit den negativen Exponenten vernachlässigt werden, und wir erhalten wieder die Näherungsgleichung (9), beziehungsweise Gleichung (10). Wird für die Berechnung des Grenzwertes bei $T \rightarrow \infty$ in Gleichung (16) die obige Vernachlässigung beibehalten, dann ist der Grenzwert für $\alpha = 1$. Das Gleiche gilt auch für Gleichung (9) und (10). Berücksichtigen wir die negativen Exponenten in Gleichung (8) oder in Gl. (16), dann erhalten wir für den Grenzwert $\alpha = \nu_{\text{H}} / \nu_{\text{D}}$ bei $T \rightarrow \infty$, und dieser Grenzwert entspricht dem Verhältnis $\sqrt{m_{\text{D}} / m_{\text{H}}} = 1.4$, wie es auch für den minimalen Isotopie-Effekt (s. S. 6) gefordert wurde.

Sind in einer Molekel, je nach Reaktionsmechanismus, mehrere Schwingungsfreiheitsgrade geschwindigkeitsbestimmend beteiligt, dann gilt für diesen speziellen Isotopie-Effekt das Produkt der Isotopie-Effekte der einzelnen Freiheitsgrade. Die Näherungsgleichung (10) ermöglicht eine Vorausberechnung des Isotopie-Effektes für unseren Fall, und somit betrachten wir im folgenden die Abschätzung des Isotopie-Effektes für die verschiedenen Reaktionsmechanismen.

b) Abschätzung des Isotopie-Effektes für die Deutero-Ameisensäuren.

Durch die Untersuchungen von G. -M. SCHWAB (Lit. 2 und 5) wurde die Ameisensäurezersetzung als Donatorreaktion erkannt, die als Dehydrierungsreaktion an Metallen verläuft. Die Frage, aus welcher Chemisorptionsstruktur das Elektron abgegeben wird, versuchten R. SUHRMANN und G. WEDLER, sowie G. RIENÄCKER und N. HANSEN mit Widerstandsmessungen dünner Nickelschichten zu beantworten. Die Ergebnisse beider Untersuchungen werden weiter unten näher behandelt. Eine ähnliche Frage, welche Bindung geschwindigkeitsbestimmend gespalten wird, kann mit Hilfe des Isotopie-Effektes beantwortet werden. Wir untersuchen im einzelnen drei mögliche Mechanismen, wobei die Bindungen, die am Reaktionsgeschehen nicht beteiligt sind, vernachlässigt werden. Es soll folgende Bindung betrachtet werden, die im Zwischenzustand geschwindigkeitsbestimmend gespalten wird:

1. C-H-Bindung

Isotopie-Effekt gegenüber HCOOH bei	DCOOH und DCOOD
kein	" HCOOD

Bei diesem Mechanismus bieten sich zwei Reaktionsmöglichkeiten.

I) Reine Dehydrierung. Der abgelöste Wasserstoff reagiert weiter mit dem Wasserstoff der Hydroxylgruppe.

II) Dehydratisierung mit nachfolgender Einstellung des Wassergasgleichgewichts. Diesen Reaktionstyp fanden R. SUHRMANN und G. WEDLER (Lit. 27) bei Zimmertemperatur und niedrigen Drucken an aufgedampften Ni-Schichten. Sie nahmen an, dass die freien Elektronenpaare des Carbonylsauerstoffs am Elektronengas des Nickels anteilig werden. Durch den elektronischen Zug zum Metall hin werden die Bindungen C-H und die der Hydroxylgruppe zum C-Atom gelockert, und bei genügender thermischer Energie kann an diesen Bindungen ein Zerfall eintreten.

2. O-H-Bindung

Isotopie-Effekt gegenüber HCOOH bei	HCOOD und DCOOD
kein	" DCOOH

Hier ist nur eine Dehydrierung möglich. G. RIENÄCKER und N. HANSEN (Lit. 28) fanden bei 200°C und 40 Torr eine Akzeptorreaktion an mit Wasserstoff vorbelegtem Nickel und schlugen HCOO^- als Struktur des Zwischenzustandes vor (s. S. 38).

3. C-H- und O-H-Bindung

Isotopie-Effekt bei HCOOD, DCOOH und DCOOD

Hier ist nur eine Dehydrierung möglich. In diesem Fall können wir uns zwei

verschiedene Strukturen des Übergangszustandes vorstellen:

I) beide Wasserstoffatome gehen eine Bindung mit dem Katalysator ein und

II) nur die Carbonylgruppe wird bindungsmässig am Katalysator beansprucht.
(Siehe auch Mechanismus 1.)

c) Berechnung des Isotopie-Effektes.

Die Werte des maximalen Isotopie-Effektes ergeben sich nach Gleichung (10) aus den Differenzen der Nullpunktsenergien. Da wir drei verschiedene Deuterio-ameinsensäuren haben, bezeichnen wir den Isotopie-Effekt α je nach Deuterierung:

$$\alpha_1 = \frac{K_{\text{HCOOH}}}{K_{\text{HCOOD}}} \quad \alpha_2 = \frac{K_{\text{HCOOH}}}{K_{\text{DCOOH}}} \quad \alpha_3 = \frac{K_{\text{HCOOH}}}{K_{\text{DCOOD}}}$$

wobei K stets die Reaktionsgeschwindigkeit ist. Bei der Berechnung des Isotopie-Effektes muss ausserdem noch der Mechanismus durch die oben aufgestellten Forderungen beachtet werden. Auf Seite 10 befinden sich in Tabelle I die Eigenfrequenzen nach den neuesten Literaturangaben von R. C. MILLIKAN und K. S. PITZER (Lit. 31), die Nullpunktsenergien und die verschiedenen Isotopie-Effekte. Der Umrechnungsfaktor der Wellenzahlen in die Nullpunktsenergien ist: $1.43 = E_0 [\text{cal/Mol}] / \nu [\text{cm}^{-1}]$. Berechnet man den Isotopie-Effekt aus den früheren Literaturangaben von L. G. BONNER und R. HOFSTADTER (Lit. 29) und R. C. HERMAN und V. WILLIAMS (Lit. 30), dann erhalten wir durchwegs kleinere Werte des Isotopie-Effektes als hier. Die grösste Abweichung ist bei tiefen Temperaturen (190°C) mit 13% gegeben.

Tabelle I

	Wellenzahlen [cm^{-1}]			
	HCOOH	DCOOD	DCOOH	HCOOD
OH, OD	3570	2632	3570	2632
CH, CD	2943	2232	2220	2948
	Nullpunktsenergien [cal/Mol]			
	HCOOH	DCOOD	DCOOH	HCOOD
OH, OD	5105	3765	5105	3765
CH, CD	4210	3193	3175	4215

Fortsetzung von Tabelle I

Isotopie-Effekt

Mechanismus	Bindung	190°	210°	230°	250° C
1	$\frac{\text{HC}}{\text{HC}}$	1.0	1.0	1.0	1.0
2	$\frac{\text{OH}}{\text{OD}}$	4.3	4.04	3.82	3.63
3	$\frac{\text{HC} \cdot \text{OH}}{\text{HC} \cdot \text{OD}}$	4.3	4.04	3.82	3.63
1	$\frac{\text{HC}}{\text{DC}}$	3.08	2.94	2.8	2.71
2	$\frac{\text{OH}}{\text{OH}}$	1.0	1.0	1.0	1.0
3	$\frac{\text{HC} \cdot \text{OH}}{\text{DC} \cdot \text{OH}}$	3.08	2.94	2.8	2.71
1	$\frac{\text{HC}}{\text{DC}}$	3.02	2.89	2.76	2.66
2	$\frac{\text{OH}}{\text{OD}}$	4.3	4.04	3.82	3.63
3	$\frac{\text{HC} \cdot \text{OH}}{\text{DC} \cdot \text{OD}}$	12.95	11.6	10.55	9.67

C. Experimenteller Teil

a) Die Substanzen.

1. Darstellung.

Zur genaueren Entscheidung über den Reaktionsmechanismus wurden alle drei Deutero-Ameinsensäuren hergestellt, und auf verschiedene Weise wurde versucht, den Deuterierungsgrad festzustellen.

Die Darstellung der Substanzen erfolgte in Anlehnung an die Verfahren von R. C. HERMAN und V. WILLIAMS (Lit. 30) und R. HOFSTADTER (Lit. 29):

DCOOD

Wasserfreie Oxalsäure wurde im Rückflusskühler mehrmals mit der 1.5fachen molaren Menge 99/99.8proz. D_2O bei $100^{\circ}C$ behandelt und anschliessend entwässert bei $120^{\circ}C$ und vermindertem Druck. Die wasserfreie Deutero-Oxalsäure wurde im Vakuum über einen auf $250^{\circ}C$ aufgeheizten oberflächenreichen MgO -Katalysator sublimiert, wobei neben H_2O , D_2O , H_2 , D_2 , CO_2 über 40% Dideutero-Ameinsensäure entstand. Die Ameisensäure liess sich durch Destillation und Entwässern über $CuSO_4$ reinigen. Sie besass anschliessend einen Wassergehalt von weniger als 1.2%.

DCOOH

Ein Anteil der Dideutero-Ameisensäure wurde mehrmals mit einem Überschuss leichten Wassers behandelt und jeweils entwässert.

HCOOD

Ein Anteil der HCOOH wurde mehrmals mit D_2O behandelt und entwässert.

HCOOH

Damit alle Substanzen unter gleichen Bedingungen entstanden sind, wurde auch die leichte Ameisensäure durch Decarboxylierung wasserfreier Oxalsäure hergestellt.

2. Reinheit der Substanzen.

Die ersten Anhaltspunkte für den summarischen Deuterierungsgrad der deuterierten Ameisensäuren erhielten wir nach dem Verfahren von H. G. BARBOUR und W. F. HAMILTON (Lit. 32) mit der Tropfenmethode aus der Fallgeschwindigkeit in Brombenzol-Xylol-Mischungen. Der mittlere Deuterierungsgrad der DCOOD ergab sich etwa zu 55.5%.

Vergleichsmessungen mit der Gaswaage erwiesen sich für die HCOOH wegen der starken Adsorption der Ameisensäure undurchführbar. Auch Wasserstoff als Zersetzungsprodukt aus den Ameisensäuren führte wegen geringer Mengen an CO zu keinem Ergebnis der Messungen an der Gaswaage.

Zur genaueren Untersuchung des Deuterierungsgrades wurden massenspektroskopische Untersuchungen herangezogen, die weiter unten ausführlich beschrieben werden.

3. Infrarot-Aufnahmen

Zur Reinheitskontrolle wurden Infrarotaufnahmen der hergestellten Ameisensäuren mit dem Sättigungsdruck bei Raumtemperatur in einer Gasküvette aufgenommen. Unter diesen Bedingungen ist die Ameisensäure merklich assoziiert, und dies verursacht eine starke Verbreiterung der Banden. Es konnte eine weitgehende Übereinstimmung mit den Werten von HERMAN und WILLIAMS (Lit. 30) und BONNER und HOFSTADTER (Lit. 29) gefunden werden. Zur genaueren Untersuchung jedoch wäre eine bis 150°C aufheizbare Gasküvette vorteilhaft, mit der man leicht das Spektrum der monomeren Ameisensäure aufnehmen könnte.

b) Untersuchungen mit dem Massenspektrometer

Da alle angeführten Untersuchungsmethoden keine quantitative Aussage über den Deuterierungsgrad machen konnten, haben wir versucht, mit einem ATLAS-Massenspektrometer, Type CH_3 , das jedoch kein Spezialgerät für Wasserstoffuntersuchungen ist, bessere Ergebnisse zu erreichen.

Jedes Gas, das sich in einer Ionenquelle eines Massenspektrometers befindet, erzeugt ein charakteristisches Massenspektrum. Der Strom des Ionenstrahls einer bestimmten Masse wird als Intensität oder peak - Höhe bezeichnet. Die Intensität eines Ionenstrahls ist vielfach für jedes Ion einer Verbindung direkt proportional dem Partialdruck dieser Verbindung in der Ionenquelle. Eine Ausnahme bilden Ionen, die durch Sekundärprozesse gebildet werden, wie z. B. H_3^+ , dessen Ionenstrom I folgende Abhängigkeit vom Druck p hat:

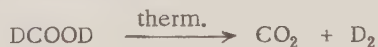
$$I(\text{H}_3^+) = ap + bp^2$$

1. Untersuchungsmethode

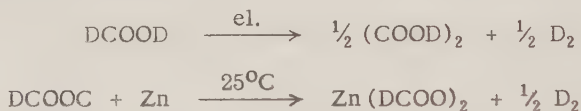
Ähnlich wie bei der Gaswaage könnte man auch hier daran denken, nach zwei Möglichkeiten den Deuterierungsgrad zu bestimmen; entweder durch die Ameisensäure selbst oder aus den Reaktionsprodukten eindeutiger Zersetzungsreaktionen. Die erste Methode scheidet aus folgenden Gründen aus. HCOOD und

DCOOH selbst sind nicht im Massenspektrometer unterscheidbar, weil beide gleiche Masse haben, und eine Eichung auf deren Spaltprodukte aus der Ionenkammer wäre zu umständlich. Dazu gesellt sich eine experimentelle Schwierigkeit: alle Ameisensäuren bilden wegen starker Adsorption an den Wänden des Massenspektrometers einen beachtlichen „memory-Effekt“ und verschlechtern den Untergrund. Beide Nachteile werden umgangen, wenn die Reaktionsprodukte aus folgenden Reaktionen untersucht werden.

Durch thermische Zersetzung erhält man den summarischen Deuterierungsgrad der verschiedenen Ameisensäuren:



Den Deuterierungsgrad der Hydroxylgruppe erhält man entweder näherungsweise nach Berücksichtigung des Isotopie-Effektes aus dem Anfangswert einer elektrolytischen Zersetzung oder exakt aus einer vollständigen Reaktion mit Zn oder einem anderen Reaktionsmittel:



Die angeführten Beispiele gelten auch für die anderen Deutero-Ameisensäuren. Um die Massenspektren der verschiedenen Ameisensäuren auswerten zu können, müssen die Peakhöhen von H_2 , D_2 und HD bei gleichem Druck vorliegen. Da die Ionisierungspotentiale und die Ionisierungsgeschwindigkeiten von H_2 und D_2 im Schwingungsgrundzustand gleich sind (Lit. 33), lassen sich für diesen Fall die Peakhöhen abschätzen. Ein Unterschied der Peakhöhen kann hier nur durch die unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Strömungen in die Ionenquelle entstehen. Je nach Gerät und Bauart - bei manchen Geräten wird dieser Effekt durch die Strömung in das Pumpsystem wieder völlig ausgeglichen - können wir für das Peakhöhenverhältnis von H_2/D_2 1/0.7 bis 1/1 erwarten.

Befinden sich H_2 und D_2 nach dem Elektronenstoß in der Ionenquelle nicht im Schwingungsgrundzustand, dann wird die Peakhöhe von D_2^+ noch kleiner (Lit. 33). Als gute Näherung können wir für das Peakhöhenverhältnis von H_2 : HD: $\text{D}_2 = 1:1:1$ schreiben. Für die genauere Bestimmung des HD-Peaks ist eine experimentelle Bestimmung mit einem äquilibrierten Gas notwendig, wobei sich das Gleichgewicht folgendermassen einstellt:

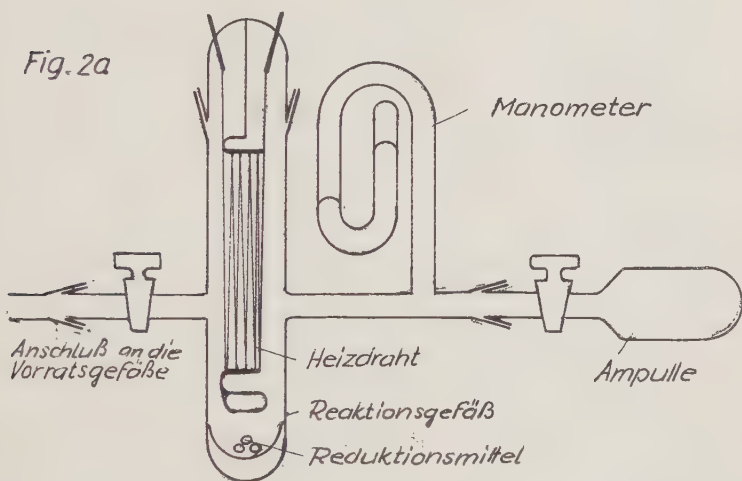


$$\frac{[\text{HD}]^2}{[\text{H}_2][\text{D}_2]} \approx 4$$

Die Grösse der Gleichgewichtskonstanten ergibt sich aus einer statistischen Überlegung und bildet den Grenzwert für höhere Temperaturen (Lit. 37).

2. Darstellung der Wasserstoffproben

Für die Darstellung der Proben wird eine kleine Apparatur gebaut, siehe Figur 2a, die mit einer Schliffverbindung an die Versuchsanordnung (Fig. 2b) mit



den Vorratsgefäßen der einzelnen Ameisensäuren angeschlossen werden kann. In dieser Apparatur befindet sich ein Heizdraht aus Silber mit einem Durchmesser von 0.05 mm, der an einem Glasbügel befestigt ist und durch ein Gewicht gespannt wird.

Ausserdem kann ein Glasschälchen mit dem jeweiligen Reaktionsmittel, zur Bestimmung des Deuterierungsgrades der Hydroxylgruppe, eingeführt werden. Der Heizdraht dient als Katalysator sowohl für die thermische Zersetzung der Deutero-Ameisensäuren als auch zur Äquilibrierung des Wasserstoff - Deuterium - Gemisches, das durch ein Reaktionsmittel entsteht, während die übrigen Dämpfe und Gase im unteren Teil dieser Apparatur auskondensiert werden. So genügt es,

bei jeder massenspektroskopischen Untersuchung nur die Massen 2, 3 und 4 zu messen. Um jedoch die Dichtigkeit der Probenbehälter zu kontrollieren, wird bei jeder Messreihe auf Stickstoff und CO (Masse 28) geprüft, denn die Ampullen werden leicht undicht. Ampullen mit Schiffschen Hähnen tragen keine merkliche Besserung bei, und deshalb ist sofortiges Messen nach dem Abfüllen der Ampullen eine notwendige Voraussetzung für einwandfreie Ergebnisse. Bei der Darstellung der Eichspektren muss ausserdem noch darauf geachtet werden, dass die Ausgangssubstanzen nicht verunreinigt sind und das Gleichgewicht für die HD-Bestimmung erreicht wird.

3. Auswertung der Massenspektren.

In Tabelle II, Seite 17, sind die Massenspektren der einzelnen Deutero-Ameisensäuren nach den verschiedenen Zersetzungsreaktionen aufgeführt. In dieser Tabelle sind für jede Probe von oben nach unten fortlaufend die Peakhöhen der Massen 2, 3 und 4 angegeben. Aus den Eichspektren erhalten wir für das Peakhöhenverhältnis von $H_2 : D_2 = 1 : 1.3$, wenn wir den HD-Gehalt des reinen Deuteriums berücksichtigen. Wir können annehmen, dass ein HD-Peak dem Mittelwert aus dem H_2 - und D_2 -Peak entspricht (bei gleicher Konzentration) und für die weitere Berechnung das Intensitätenverhältnis $H_2 : D_2 : HD = 1 : 1 : 1$ zu Grunde legen, ohne die Fehlergrenze zu überschreiten, die mehr von der Darstellungsweise der einzelnen Proben gegeben ist. In der nächsten Tabelle III, Seite 18, ist der Deuteriumgehalt der einzelnen Proben aufgeführt und dabei sehen wir, dass Natrium als Reaktionsmittel gegenüber Zink und Magnesium stark abweicht, und deshalb werden die Werte, die über Natrium gewonnen wurden, nur zum Vergleich angeführt und bei der Berechnung nicht berücksichtigt.

4. Appearance Potentials

Für die theoretische Betrachtung sind die appearance potentials der DCOOD und der HCOOH notwendig, denn mit der Theorie nach K. HAUFFE (Lit. 15) lässt sich ein Isotopie-Effekt nur aus den unterschiedlichen Ionisierungsenergien erklären. In der Literatur sind ähnliche Messungen bekannt. LOSSING, TICKNER und BRYCE (Lit. 34) fanden einen Unterschied der appearance potentials bei Methan und Deuteromethan:

$$I_{CD_4} - I_{CH_4} = 0.18 \text{ eV}$$

und NEUERT (Lit. 35) bei Ammoniak und Deuteroammoniak:

$$I_{ND_3} - I_{NH_3} = 0.22 \text{ eV} .$$

Tabelle II

Massenspektren der Deutero-Ameisensäuren

DCOOD			DCOOH			HCOOD		
Nr.	Peak	Anmerkung	Nr.	Peak	Anmerkung	Nr.	Peak	Anmerkung
	1.6			2.94			2.02	
K4	5.25	therm.	K5	5.0	therm.	K6	3.14	therm.
	2.7			0.9			0.66	
	3.36			2.13			2.31	
K7	4.25	Na	K10	3.3	Na	K8	7.7	Na
	0.35			0.43			2.43	
	2.79			2.4			1.71	
K9	4.7	Na	K11	1.76	Na	B8	3.06	therm.
	0.45			0.19			0.59	
	0.96			7.5			3.72	
B5	4.56	therm.	B1	0.34	Mg	B9	6.87	elektr.
	2.94			-			1.94	
	3.15			8.3				
B6	2.67	Zn	B2	0.21	Zn			
	0.24			-				
	0.25			0.31				
B7	0.86	therm.	B3	0.58	therm.			
	0.43	L		0.105	L			
	0.93			3.15				
B12	4.05	therm.	B13	0.12	elektr.			
	2.34			-				

Tabelle III

Deuterierungsgrad

	Gesamtwert	der C-H-Gruppe	der Hydroxylgruppe
DCOOD	58.5%	76.3%	40.7%
	K4 55.8		(K7 31)
	B5 61.7		(K9 35)
	B7 56.8		(B6 26)
	B12 59.6		
DCOOH	39%	76.3%	1.73%
	K5 38.4		(K10 35.4)
	B3 39.65		(K11 24.0)
			B1 2.2
			B2 1.2
			B13 1.8
HCOOD	38.8%	0%	77%
	K6 38.2		(K8 50.4)
	B8 39.5		(B9 43)

LOSSING, TICKNER und BRYCE (Lit. 34) konnten auch zeigen, dass bei bestimmten Substanzen kein Unterschied im appearance potential auftritt, z. B. bei C_2H_2 - C_2D_2 und bei C_2H_4 - C_2D_4 . Eine genaue Erklärung dieser Erscheinung geben M. KRAUS und A. KROPF (Lit. 33), die später auf Seite 39 noch ausführlicher behandelt wird.

Bei unseren Untersuchungen mit der Ameisensäure am ATLAS-Gerät zeigen sich die Nachteile, die durch die Ameisensäuredämpfe in einer Metallhochvakuumapparatur hervorgerufen werden. Der starke „memory-Effekt“, der genau so stark wie bei Wasser ist, macht die Bestimmung der Flankenwerte unmöglich, und die Genauigkeit der appearance potentials wird durch den Untergrund der Proben und durch die starke Zersetzung der Ameisensäure sehr vermindert. Der Flankenwert gibt die Neigung des Ionenstromes in Abhängigkeit der Elektronenenergie an. Wir können nur mit einer geringen Genauigkeit nach der Nullstrommethode (Lit. 36) feststellen, dass auch in unserem Falle das appearance potential der HCOOH kleiner ist als das der DCOOD, und zwar um 0.5 bis 1 eV.

c) Versuchsanordnung

1. Katalysator und Reaktionsteil

Der Aufbau der Apparatur ist durch folgende Forderung gegeben: bei einem geringen Verbrauch von Ameisensäuredämpfen soll die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt werden. Aus diesen Forderungen ergeben sich die Hauptteile der Versuchsanordnung, siehe Figur 2b. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird aus der Druckzunahme der Reaktionsprodukte, die mit einem MacLeod-Manometer gemessen wird, bestimmt. Zur Temperaturbestimmung dient der Katalysator selbst, und zwar als Widerstandsthermometer und als Heizdraht. Der Ameisensäuredampfdruck wird gesondert mit einem Pirani-Manometer bestimmt. Das Reaktionsgefäß, das wahlweise mit den verschiedenen Deutero-Ameisensäuren aus den Vorratsgefäßen gefüllt wird, besteht aus einem Glasrohr, dessen Wand thermostatisiert werden kann.

Der Katalysator besteht aus einem dünnen Metallfaden (Ag oder Pt), dessen Durchmesser 0.05 mm beträgt. Die Enden des Metallfadens werden zur besseren Festigkeit durch Drillung verstärkt und an den Schleifen der Platindurchführungen des oberen Schließes befestigt. Der Faden wird gut mit Alkohol gesäubert und mit einem Glasgewicht gespannt in den Reaktionsteil eingeführt. Die Fadenlänge beträgt ungefähr 1 m. Diese Länge gewährleistet einerseits eine homogene Temperaturverteilung am Faden (wichtig bei niedrigem Druck) andererseits hat der Faden einen grossen Ohmschen Widerstand, und somit wird der Fehler durch Zulassungswiderstände vermindert. Für die Temperaturbestimmung genügt der lineare Ansatz (R_t ist der Widerstand bei der Temperatur t):

$$R_t = R_0 (1 + \alpha t) ,$$

wobei R_0 , der Widerstand bei 0°C , indirekt bei Raumtemperatur bestimmt wird. Der Wert von α ist bei Silber $\alpha = 0.004$ und bei Platin $\alpha = 0.0037$. Der Widerstand des Katalysators wird mit einer WHEATSTONEschen Brücke bestimmt, bei der der Brückenstrom auch als Heizstrom des Katalysators dient.

Die Temperatur des Reaktionsgefäßes kann in verschiedenen Bereichen konstant gehalten werden. Für niedrige Temperaturen (von 20°C bis 80°C) steht ein doppelwandiges Reaktionsgefäß zur Verfügung, in dem ein Wasserkreislauf mit einem HAAKE-Umlaufthermostaten die gewünschte Temperatur einhält.

Für hohe Temperaturen, 180°C und darüber, wird ein Reaktionsgefäß mit einem elektrischen Heizmantel benützt. Die Temperaturkonstanz des Reaktionsgefäßes sichert ein konstantes Temperaturgefälle zwischen Faden und der Wand des Reaktionsgefäßes und erleichtert somit die Temperaturregelung des Heizfadens, weil die sonst auftretenden Temperaturschwankungen nicht nachgeregelt werden müssen.

2. Messteil und Messbereich

Wie schon oben erwähnt, wurde der Dampfdruck der Ameisensäure und der Druck der Reaktionsprodukte gesondert gemessen. Zur Messung des Ameisensäuredampfdruckes wurde ein Pirani-Manometer der Firma LEYBOLD verwendet. Das Messgerät wurde mit Luft geeicht, und näherungsweise wurde die gleiche Wärmeleitfähigkeit für die Ameisensäure angenommen. Die Reproduzierbarkeit des Messgerätes und die Genauigkeit bei Drucken von über 1 torr war nicht zufriedenstellend. Der Versuch, dafür ein Molekulardruck-Vakuummeter von HERAEUS einzusetzen, scheiterte an der hohen Temperatur des Fadens, der den thermischen Molekulardruck erzeugt und dabei die Ameisensäure selbst zersetzt. Das idealste Druckmessgerät für die Dampfdruckbestimmung der Ameisensäure wäre ein Membranmanometer, bei dem die Anzeige unabhängig von der Gasart erfolgt, und ausserdem sich keine heizbaren Teile in der Messzelle befinden, die eine Zersetzung hervorrufen könnten.

Da die Ameisensäurezersetzung an Metallen eine reine Dehydrierungsreaktion ist (Lit. 38), genügt es für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit, nur die Wasserstoffdruckzunahme statisch zu verfolgen, während die übrigen Gase, wie CO_2 und die Dämpfe der Ameisensäure, im Messteil in einem Kühlfinger auskondensiert werden und so eine Verfälschung der Anzeige im MacLeod-Manometer durch unvollständige Kondensation der Gase vermieden wird.

Die Grenze des oberen Druck- und Temperaturbereiches ist durch den zulässigen Heizstrom gegeben, der sich aus der Belastbarkeit des Präzisionswiderstandes in der WHEATSTONEschen Brücke berechnet. Aus dieser Bedingung ergibt sich für uns ein Temperaturbereich von 250°C - 190°C und ein Druckbereich von 8 bis 10^{-2} torr für den Ameisensäuredampfdruck.

3. Arbeitsweise

Bevor der eigentliche Messvorgang beginnt, wird die Apparatur durch Auspumpen durch ein Vakuumsystem, das aus einer mehrstufigen Diffusionspumpe und einer Vorpumpe besteht, von Dämpfen und anderen Verunreinigungen gesäubert und gleichzeitig durch Erreichen eines guten Endvakuums von 10^{-5} torr auf die Dichtigkeit geprüft.

Danach wird der Restdruck, das ist z. B. der Wasserstoffdruck, der im Ameisensäuredampf enthalten ist, der reinen Substanz geprüft. Es entstand oft eine Verschlechterung des Anfangsdruckes der reinen Substanzen entweder durch eine sensibilisierte Photoreaktion oder durch Undichtigkeit. Um immer den gleichen Anfangsdruck beziehungsweise Restdruck von 10^{-4} bis 10^{-5} torr zu haben, wurden die Substanzen in ihren Vorratsgefäßen durch kurzes und, wenn notwendig, durch mehrmaliges Anpumpen der Dämpfe gereinigt. Dadurch wurde eine konstante, jedoch geringe Wasserstoffvorbelegung gewährleistet.

Versuchsanordnung

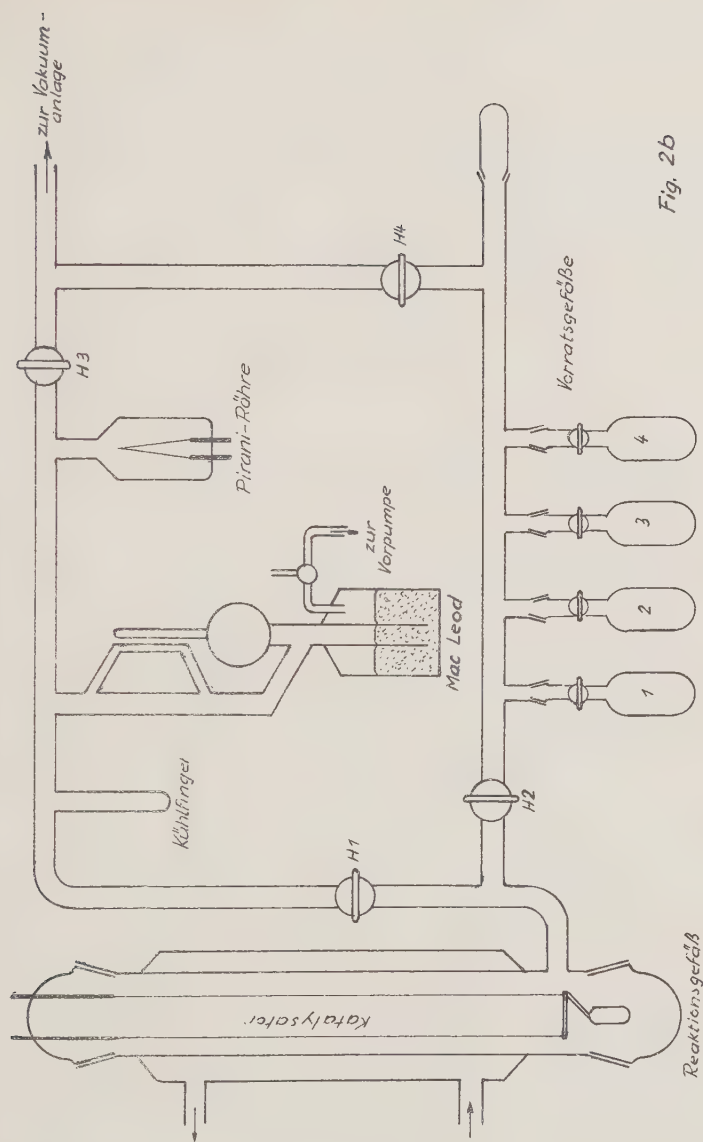


Fig. 2b

Nachdem die Substanz den erforderlichen Anfangsdruck erreichte, wurde der Reaktionsteil mit Ameisensäuredampf gefüllt, und zwar auf einen bestimmten Druck, den man mit dem Pirani-Manometer verfolgen konnte.

Der Faden im Reaktionsteil wird langsam aufgeheizt und der Brückenquersstrom mit einem geschulten Nullinstrument verfolgt, bis die eingestellte Temperatur erreicht wird. Der Shunt wird abgeschaltet, und mit dem empfindlichen Messbereich des Nullinstrumentes die Temperatur bis auf mindestens 1°C konstant gehalten. Die Empfindlichkeit der Messbrücke ist stromabhängig; bei niedrigem Druck im Reaktionsteil haben wir wegen geringerer Heizströme auch eine geringere Empfindlichkeit als bei höheren Drucken.

Damit alle Messungen unter gleichen Bedingungen verlaufen, haben wir folgendes Schema eingehalten:

1. Den Hahn H_1 , siehe Figur 2b, haben wir geschlossen und dadurch den Reaktionsteil vom Messteil getrennt und im Kühlfinger mit flüssigem Stickstoff die Dämpfe auskondensiert.
2. Nach einer Minute sind alle Dämpfe auskondensiert und zur Messung des Wasserstoffdrucks wird der Quecksilberspiegel im MacLeod-Manometer durch den Lufteinlass am Dreiweghahn bis in die Messkapillare gehoben und abgelesen, danach
3. das Quecksilber aus dem MacLeod-Manometer über die Vorpumpe, siehe Figur 2b, abgepumpt und den Kühlfinger mit warmem Wasser aufgetaut und
4. den Hahn H_1 geöffnet und nach einer Minute Durchmischung der Gase aus dem Reaktionsteil und dem Messteil beginnt dieser Vorgang wieder bei 1. Auf diese Weise konnten wir nur alle 4 oder 5 Minuten den Druck der Reaktionsprodukte messen. Die gemessenen Drucke wurden gegen die Zeit aufgetragen und ergaben immer eine Gerade, deren Neigung die Reaktionsgeschwindigkeit ist. Für die Bestimmung einer Reaktionsgeschwindigkeit benötigten wir, je nach Schwankungen der einzelnen Messpunkte, vier bis sieben Messwerte.

d) Zerfallsreaktion an Silber.

1. Vorversuche.

Unsere Vorversuche begannen wir mit der Zersetzung der Ameisensäuren an Silber bei einem Ameisensäuredampfdruck von 10^{-1} Torr, mit der Annahme, dass bei diesem Druck die Reaktion nach nullter Ordnung verläuft. Diese Annahme stützt sich auf folgende Literaturangaben: D. D. ELEY und P. LUETIC (Lit. 39) behaupten, dass bei $6 \cdot 10^{-4}$ Torr Ameisensäuredampfdruck die nullte Ordnung noch gegeben ist. Die genannten Autoren verweisen auf die Arbeiten von G. RIENÄCKER (Lit. 40), der unterhalb von 30 Torr Ameisensäuredampfdruck die nullte Ordnung gemessen hat.

Die Ergebnisse der Vorversuche sind in Figur 3 zu sehen. In dieser Darstellung sind die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten als Logarithmen gegen die reziproken Werte der absoluten Temperatur aufgetragen, die eine Gerade bilden. Aus der Neigung der Geraden lässt sich nach der ARRHENIUSschen Beziehung die Aktivierungsenergie bestimmen:

$$\lg v = - q/2.3 \cdot R (1/T) + \lg k_0$$

v ist die Reaktionsgeschwindigkeit, q die Aktivierungsenergie und k_0 der Häufigkeitsfaktor. Die Werte der gemessenen Aktivierungsenergien sind in Tabelle V, Seite 28, und die der Häufigkeitsfaktoren in der gleichen Tabelle zusammengestellt. Vergleichen wir die Aktivierungsenergie der HCOOH , die bei den Vorversuchen 27.1 kcal/Mol beträgt, mit den bekannten Werten aus der Literatur, die 18.0 kcal/Mol (Lit. 1) und 17.6 kcal/Mol (Lit. 41) betragen, so finden wir keine Übereinstimmung. Aus diesem und anderen (s. S. 23) Gründen sahen wir uns veranlasst, die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zu überprüfen, die weiter unten eingehender beschrieben wird. Es soll jedoch vorweggenommen werden, dass die Vorversuche bei dem eingehaltenen Ameisensäuredampfdruck von 10^{-1} Torr in der gebrochenen Ordnung gemessen wurden. Daraus erklären sich auch die Schwankungen der Messpunkte in Figur 3, weil die Reproduzierbarkeit des Pirani-Manometers für die Einstellung des Ameisensäuredampfdruckes nicht der gewünschten Genauigkeit entsprach. Aus der Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten resultieren die Schwankungen der Messpunkte.

2. Die Druckabhängigkeit

Da in der Literatur keine experimentellen Unterlagen über den Bereich der nullten Ordnung bei der Ameisensäurezersetzung vorlagen, haben wir die Druckabhängigkeit überprüft. Die Ergebnisse sind in Figur 4a aufgeführt, wo die Abszisse den im Reaktionsteil eingestellten Anfangsdruck des Ameisensäuredampfes in Torr und die Ordinate die Reaktionsgeschwindigkeit angeben. Wir erhalten entgegen den Annahmen in der Literatur (Lit. 39) bei einer Temperatur von 250°C von einem Torr ab zu kleineren Drucken eine Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit, oberhalb von diesem Wert haben wir keine Druckabhängigkeit gefunden, das heisst die Reaktion verläuft nach der nullten Ordnung. Bei niedrigeren Reaktionstemperaturen verschiebt sich das Gebiet der nullten Ordnung zu kleineren Drucken.

Im Gebiet der steigenden Druckabhängigkeit, das auch als Übergangsgebiet zwischen der nullten und der ersten Ordnung bezeichnet wird, haben wir die gebrochene Ordnung, für die folgende allgemeine Beziehung gilt (Lit. 38):

$$v = Kbp/(1 + bp) = Kp/(b^+ + p) = K \sigma, 1/b^+ = b, ,$$

Ag - Kontakt gebrochene Ordnung

- = HCOOD
- = DCOOH
- = HCOCH
- = DCOOD

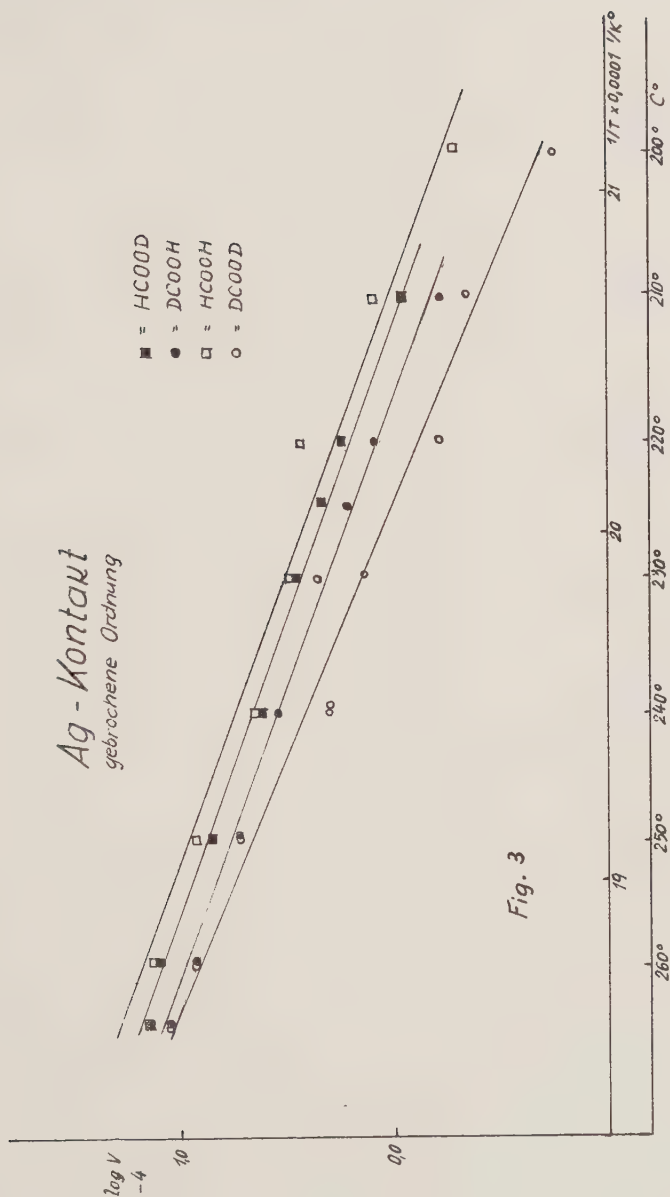
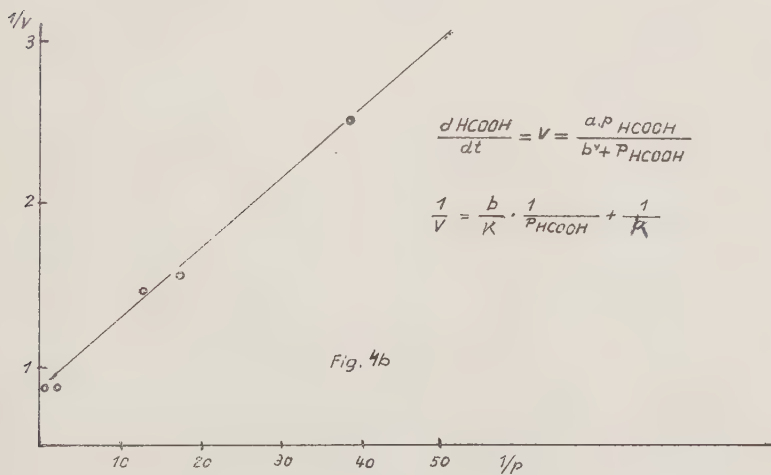
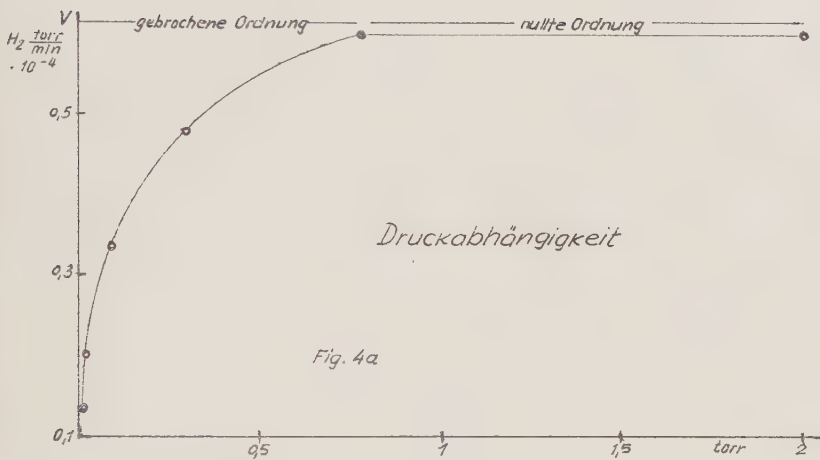
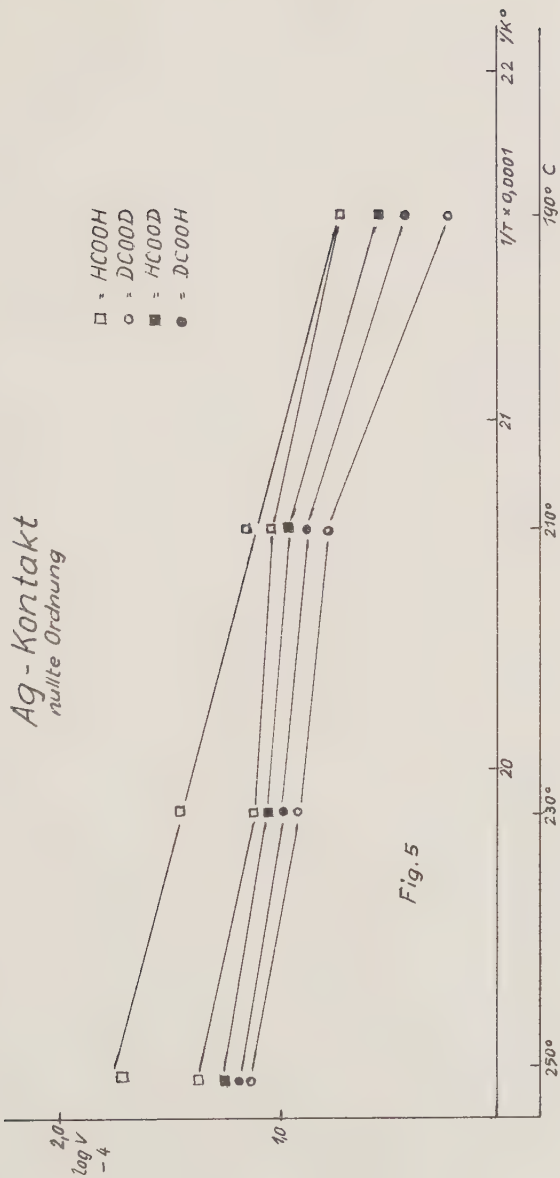
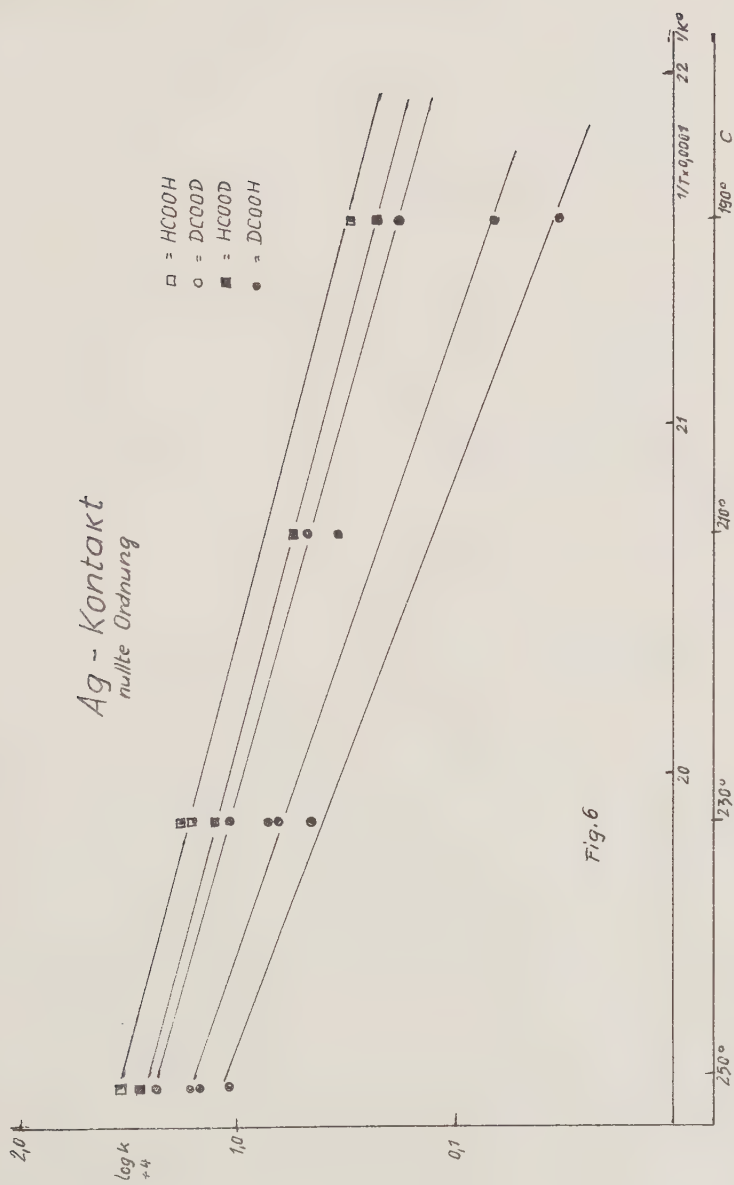


Fig. 3







wobei v die Reaktionsgeschwindigkeit, σ die Oberflächenbesetzung und p den Dampfdruck der Ameisensäure bedeuten. Die Geschwindigkeitskonstante ist durch K ausgedrückt, die in der nullten Ordnung bei hohem Druck der Reaktionsgeschwindigkeit entspricht, wenn nämlich $p > b^+$ und $v = K$ ist. b stellt die Gleichgewichtskonstante des Adsorptionsgleichgewichtes dar und hat die Dimension eines reziproken Druckes. Erreicht der eingestellte Druck p den Wert b^+ , dann ist $v = K/2$, das heisst es ist die halbe Sättigung erreicht. Die obige Gleichung wird für die graphische Bestimmung von b umgeformt zu:

$$\frac{1}{v} = \frac{b^+}{Kp} + \frac{1}{K}$$

und die Werte $1/v$ und $1/p$ aufgetragen, siehe Figur 4b. Aus der Neigung der Geraden erhalten wir den Wert b^+ und aus dem Ordinatenabschnitt den Wert K . In Tabelle VI, Seite 28, sind die ermittelten Werte aufgeführt, die wegen der schlechten Reproduzierbarkeit des Pirani-Messgerätes mit starken Schwankungen behaftet sind. Es ist daher nicht möglich, nach dem BOLTZMANN-Ansatz (Lit. 38) die Adsorptionswärme λ aus den b -Werten zu berechnen. Die formale Beziehung dieser Grössen lautet:

$$b = b_0 \exp \lambda / RT$$

Eine andere und genauere Methode ergäbe sich aus kinetischen Untersuchungen, weil die Adsorptionswärme sich aus der Differenz der Aktivierungsenergien der nullten und der ersten Ordnung bestimmen lässt.

3. Messungen bei der nullten Ordnung an Silber.

Wie wir aus der vorhergehenden Darstellung über die Druckabhängigkeit entnehmen können, verläuft die Reaktion in unserem festgelegten Temperaturbereich von 190° bis 250°C nach der nullten Ordnung, wenn der Ameisensäuredampfdruck mindestens 1 Torr beträgt. Für die Diskussion des Isotopie-Effektes ist es notwendig, die wahren Geschwindigkeitskonstanten zu erhalten. Bei dieser Versuchsreihe haben wir einen neuen Silberkontakt benutzt, an dem wir folgenden Effekt beobachten konnten:

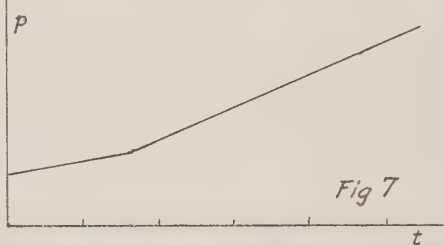
Die ersten Messungen an dem neuen Katalysator sind in Figur 5 aufgetragen. Hier scheint die ARRHENIUSsche Beziehung nicht erfüllt, da die Messpunkte nicht auf einer Geraden liegen. Diese Erscheinung kann mit dem Einfahren eines Katalysators verglichen werden und hängt sicherlich mit der Aufrauung der Katalysatoroberfläche, einer Art von Korrosion, zusammen. Die Messpunkte von 250°C und 230°C in der gleichen Figur erfolgten an einem Tag, die anderen Messpunkte von 210°C und 190°C erfolgten zwei Tage später. Erst bei den nächsten Messungen, in der Figur nur für die HCOOH angegeben, stellt sich eine gute

Reproduzierbarkeit ein, und die ARRHENIUSsche Beziehung ist gut erfüllt. Hier möchten wir noch erwähnen, dass dieser Effekt an Platin kaum zu beobachten war. Eine ähnliche Abweichung von der sonst guten Reproduzierbarkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten zeigten immer die ersten Messwerte einer Messreihe.

Im Gebiet der nullten Ordnung ergibt sich für die Aktivierungsenergie der HCOOH ein Wert von 19.8 kcal/Mol, der gut mit den bekannten Literaturwerten übereinstimmt, siehe Tabelle V, Seite 28 und Fig. 6.

Aus Figur 6 erkennen wir auch die Aufspaltung der Reaktionsgeschwindigkeit der DCOOD in zwei verschiedene Werte.

In der nebenstehenden Figur 7 ist der Druck der Reaktionsprodukte (nur H_2 , HD und D_2) gegen die Zeit aufgetragen. Die Neigung dieser Geraden entspricht der Reaktionsgeschwindigkeit. Man sieht, dass anfangs die Geschwindigkeitskon-



stante kleiner ist und nach 5 bis 15 Minuten Versuchsdauer plötzlich einen grösseren Wert annimmt. Je nach Versuchsbedingungen setzt dieser Knick früher oder später ein, und zwar bei höheren Temperaturen früher und bei niedrigen Temperaturen später. Der erste Wert der Geschwindigkeitskonstanten (Neigung der flachen Geraden) der DCOOD wird nur aus wenigen Messpunkten (zwei oder drei) bestimmt und ist daher nicht so genau wie der zweite Wert der Geschwindigkeitskonstanten, der aus beliebig vielen Meßpunkten bestimmt werden kann. Die Aktivierungsenergien aus den Anfangs- und Endwerten der Geschwindigkeitskonstanten sind ziemlich gleich, ein wesentlicher Unterschied tritt jedoch beim Isotopie-Effekt auf. Es ist daher für die Diskussion des Isotopie-Effektes notwendig, diesen Effekt der zeitabhängigen Aufspaltung zu untersuchen.

Schon G. RIENÄCKER (Lit. 28) konnte bei der Ameisensäurezersetzung feststellen, dass durch eine Wasserstoffvorbelegung die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt. Wir hielten es daher für möglich, dass durch die Zersetzung einer wasserstoffhaltigen Ameisensäure in der DCOOD eine Wasserstoffvorbelegung verursacht wird, die bei erreichter Sättigung eine grössere Reaktionsgeschwindigkeit bedingt. Die experimentelle Überprüfung dieser Annahme ersehen wir aus Fig. 8

Die Kurven a und b wurden bei gleichem Ameisensäuredampfdruck von 0.65 Torr durchgeführt, wobei die Kurve a zu Anfang einen Wasserstoffdruck von $1.03 \cdot 10^{-3}$ Torr und bei b ein Druck von 10^{-4} Torr herrschte. Nun wurde bei der Messung b der Katalysator in Wasserstoff 5 Minuten lang geheizt, bei der Messung a lag jedoch nur ein Gemisch aus Wasserstoff und Ameisensäuredampf an nicht vorgeteiztem Kontakt vor. Daraus wird unsere Annahme bestätigt, dass



Fig. 8

durch eine Vorbelegung der „Knick“ unterdrückt werden kann oder anders ausgedrückt, durch die Wasserstoffauf- oder annahme des Katalysators wird die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit scheinbar vermindert und dadurch verfälscht. Trotzdem ist kein merklicher Unterschied in den Aktivierungsenergien aus den Anfangs- und Endgeschwindigkeit festzustellen.

Der Aufbau des Reaktionsteiles gleicht einem Trennrohr. Es ist daher von entscheidender Wichtigkeit zu wissen, ob während der Messung ein Trennrohreffekt eintritt, und zwar in der Weise, dass die D-reichen und die H-reichen Ameisensäuren entmischt werden. Diese Frage ist leicht experimentell zu lösen. Wir brauchen nur die Reaktion zu unterbrechen und dabei alle Gase und Dämpfe auszukondensieren, die nach einiger Zeit aufgetaut werden, was im Falle eines Trennrohreffektes einer Vermischung gleichkommt, und dann die Reaktion unter gleichen Bedingungen wieder fortzuführen. Bei dieser Weiterführung, siehe Figur 8 Kurve c, der Messung zeigt sich kein Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeiten mit der vorher gemessenen und deshalb kann ein Trennrohreffekt ausgeschlossen werden. (Lit. 48). Ein geringer Teil der Ameisensäure, nur ungefähr 1%, wird während einer Messung verbraucht, daher kann man wohl eine Anreicherung der Ameisensäure ausschliessen.

Die Werte des Isotopie-Effektes, der Aktivierungsenergie und des Häufigkeitsfaktors, ebenso die Werte, die bei der Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt wurden, sind zum Vergleich mit den anderen Werten in Tabelle IV bis VI Seite 27 u. 28 zusammengestellt.

e) Die Zerfallsreaktion an Platin

Die Übereinstimmung des experimentellen Isotopie-Effektes mit dem maximalen, theoretischen Isotopie-Effekt ist sicherlich vom Katalysator selbst abhängig. Dieser Einfluss des Katalysators auf den Isotopie-Effekt soll an verschiedenen Kontakten untersucht werden. Für die nächste Versuchsreihe wählten wir Platin als Katalysator, das eine niedrigere Aktivierungsenergie als Silber aufweist.

Zunächst haben wir die Druckabhängigkeit untersucht. Auch hier zeigt das Versuchsergebnis das grundsätzlich gleiche Verhalten wie bei Silber, nur mit einer kleinen Abweichung, dass nämlich der Bereich der nullten Ordnung schon bei 2 Torr und 250°C in den Bereich der gebrochenen Ordnung übergeht. Nach der schon bei Silber beschriebenen Methode, siehe Seite 22, wurde b^+ , der Druck mit der halben Sättigung in der Adsorptionsschicht, bestimmt und ebenso die Geschwindigkeitskonstante k , die in Tabelle VI aufgeführt sind.

In Figur 9 sind die Messergebnisse der Reaktionsgeschwindigkeiten, die gut die ARRHENIUS-Beziehung erfüllen, eingezeichnet. Der ermittelte Wert der Aktivierungsenergie der HCOOH von 14.0 kcal/Mol stimmt gut mit dem bekannten Literaturwert von 14.7 kcal/Mol (Lit. 41) überein. Das war ein Grund zur Annahme, dass die Reaktion nach der nullten Ordnung verlief. Der negative Temperaturkoeffizient des Isotopie-Effektes, siehe Seite 34, bei Platin, ebenso wie bei den Messungen an Ag in der gebrochenen Ordnung, deutet darauf hin, dass die Reaktion nicht nach der nullten Ordnung verlief. Dies scheint ein Widerspruch zu sein, denn der Druckbereich der nullten Ordnung ist bekannt. Ebenso zeigten die ermittelten Werte der Geschwindigkeitskonstanten aus der gebrochenen Ordnung eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten im Gebiet der vermeintlichen nullten Ordnung. Die Messungen verliefen gerade an der Grenze zwischen der nullten und der gebrochenen Ordnung, und wegen der Ungenauigkeit des Pirani-Messgerätes in diesen Druckbereichen kann vielleicht diese Unstimmigkeit erklärt werden. Durch Umbau konnte J. VOGEL (Lit. 42) bei Weiterführung der Messung die Bedingungen der nullten Ordnung einhalten und erhielt auch einen positiven Temperaturkoeffizienten des Isotopie-Effektes.

Diese Vorversuche an Platin zeigen jedoch sehr deutlich, wie empfindlich der Temperaturkoeffizient des Isotopie-Effektes von der Reaktionsordnung beeinflusst wird, viel mehr als der Isotopie-Effekt und die Aktivierungsenergie selbst.

Wir wollen die Ergebnisse zusammenfassen und betrachten die Tabellen IV, V und VI. Dort ist in Tabelle IV der Logarithmus des experimentellen Isotopie-Effektes, der sich einfach aus dem Ordinatenabstand der betreffenden ARRHENIUS-Geraden ergibt, und der entlogarithmierte Wert für die verschiedenen Isotopie-Effekte (Definition s. S. 10) aufgeführt. Aus der Neigung der ARRHENIUS-Geraden erhalten wir die Aktivierungsenergien, die in Tabelle V mit den Häufigkeitsfaktoren (s. S. 22) angegeben sind. Die graphisch ermittelten Adsorptionskoeffizienten und Geschwindigkeitskonstanten (s. S. 23) sind nur für die HCOOH und DCOOD bei 190° und 250°C bestimmt worden, wie aus Tabelle VI zu ersehen ist.

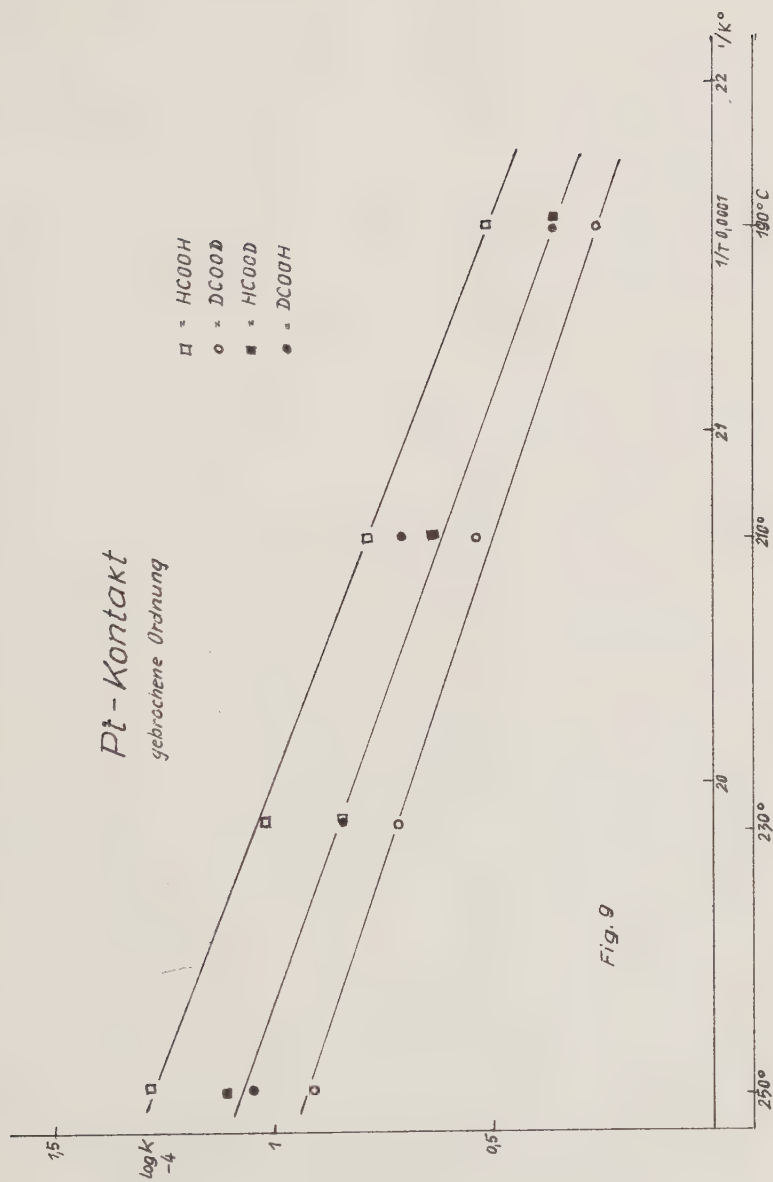


Tabelle IV

Der experimentelle Isotopie-Effekt

Temperatur	250°	230°	210°	190° C	
$\lg \alpha_1$	0.095	0.08	0.06		Ag-Katalysator gebrochene Ordnung
α_1	1.25	1.2	1.15		
$\lg \alpha_2$	0.2	0.2	0.18		
α_2	1.59	1.59	1.51		
$\lg \alpha_3$	0.284	0.36	0.44		
α_3	1.93	2.29	2.76		
$\lg \alpha_1$	0.1	0.12	0.13	0.14	Ag-Katalysator nullte Ordnung
α_1	1.26	1.32	1.35	1.38	
$\lg \alpha_2$	0.15	0.18	0.2	0.22	
α_2	1.41	1.51	1.59	1.66	
$\lg \alpha_3$	0.3	0.42	0.54	0.68	
α_3	2.0	2.64	3.48	4.8	
$\lg \alpha_3$	0.46	0.62	0.78	0.94	
α_3	2.89	4.18	6.05	8.7	
$\lg \alpha_1$	0.2	0.19	0.17	0.14	
α_1	1.59	1.55	1.48	1.38	
$\lg \alpha_3$	0.35	0.32	0.29	0.24	
α_3	2.24	2.1	1.95	1.74	

Pt-Katalysator
gebrochene Ordnung
 $\alpha_1 = \alpha_2$

Tabelle V

Aktivierungsenergie u. Häufigkeitsfaktor

HCOOH	HCOOD	DCOOH	DCOOD		
27.1	26.5	26.5	31.5	gebr. Ordnung an Ag	Aktivierungsenergie kcal Mol
19.8	19.9	21.1	26.2 (2)	nullte Ordnung	
			28.3 (1)		
14.0	13.3	13.3	12.4	gebr. Ordnung an Pt	Häufigkeitsfaktor lg A
8.34	8.06	7.95	9.97	gebr. Ordnung an Ag	
5.89	5.80	6.23	8.32 (2)	nullte Ordnung	
			13.6 (1)		
4.17	3.49	3.49	2.83	gebr. Ordnung an Pt	

Tabelle VI

Adsorptionskoeffizient und Geschwindigkeitskonstante

b^* (torr) ⁺		$K \cdot 10^{-4}$ (torr/min)			
250°	190°	250°	190°	C	
0.114	0.16	14.1	0.6	bei DCOOD	an Ag
0.112	0.015	30.3	1.41	bei HCOOH	
0.28	0.24	10	1.8	bei DCOOD	an Pt
0.28	0.28	15.1	3.3	bei HCOOH	

⁺) Die Fehlergrenze ist bei diesen Werten sehr gross (s. S. 23)

D. Diskussion der Messergebnisse

a) Der Isotopie-Effekt.

1) Der Deuterierungsgrad.

Bei der Berechnung des Isotopie-Effektes haben wir keine Möglichkeit, den Einfluss der Kinetik für jeden Druckbereich oder den Einfluss eines Katalysators zu berücksichtigen. Da diese Einflüsse keiner exakten Berechnung unterliegen, müssen wir im einzelnen untersuchen, wodurch der experimentelle Isotopie-Effekt von seinem maximalen, theoretischen Wert abweichen kann.

Wie schon auf Seite 12 dargelegt wurde, hat keine der Deutero-Ameisensäuren einen Deuterierungsgrad von 100%. Berücksichtigen wir bei dem maximalen, theoretischen Isotopie-Effekt α_{theor} , den Deuterierungsgrad, dann erhalten wir korrigierte Werte $\alpha_{\text{korr.}}$, die dann mit den experimentellen Werten α_{exp} verglichen werden. Zur Durchführung der Korrektur können wir von verschiedenen Voraussetzungen ausgehen.

I) Wir können näherungsweise annehmen, dass die Grösse des Deuterierungsgrades β der Grösse des Isotopie-Effektes entspricht:

$$\alpha_{\text{theor}} \cdot \beta = \alpha_{\text{korr}} \quad (17)$$

II) Eine genauere Voraussetzung ergibt sich, wenn wir bei der Reaktionsgeschwindigkeit einer Deutero-Ameisensäure sowohl den Anteil der deuterierten Substanz als auch den Anteil der Verunreinigung (HCOOH) berücksichtigen, dann erhalten wir folgenden Ansatz für die Korrektur:

$$\alpha_{\text{theor.}} = \frac{K_1}{K_2} \quad \alpha_{\text{korr.}} = \frac{K_1}{K_1 a + K_2 b} \quad a + b = 1 \quad (18)$$

a = Anteil der Verunreinigung

K_1 = Reaktionsgeschwindigkeit der
100proz. HCOOH

b = Anteil der deuterierten Substanz

K_2 = Reaktionsgeschwindigkeit der
100proz. Deutero-Ameisensäure

Für die Korrektur des Isotopie-Effektes ergibt sich aus der Voraussetzung (18) die Beziehung:

$$\alpha_{\text{korr}} = \frac{\alpha_{\text{theor}}}{\alpha_{\text{theor}} \cdot a + b} \quad (19)$$

In Gleichung (18) müsste der Nenner $K_1 a + K_2 b$ mit den betreffenden Adsorptionskoeffizienten zu $K_1 \sigma_1 a + K_2 \sigma_2 b$ erweitert werden. Der Versuch, die verschiedenen Adsorptionskoeffizienten experimentell zu bestimmen, scheiterte an der Ungenauigkeit unseres Druckmessgerätes. Deswegen setzen wir näherungsweise die Adsorptionskoeffizienten für alle Ameisensäuren gleich.

Die Berechnung der korrigierten Werte ergibt sich einfach aus den Gleichungen (17) und (19). Es muss nur berücksichtigt werden, dass für $\alpha = 1$ der Isotopie-Effekt gleich 0% ist. Die errechneten Werte sind in Tabelle VII, S. 31, zusammengestellt. Die prozentuale Übereinstimmung der korrigierten Werte mit den experimentellen Werten ist für beide Korrekturen angeführt, wobei auch hier für $\alpha = 1$ für 0% des Isotopie-Effektes gesetzt wird. Bei der Korrektur wird der auf Seite 31 angegebene Deuterierungsgrad berücksichtigt. Betrachten wir die Übereinstimmung der korrigierten Werte mit den experimentellen Werten, dann erkennen wir, dass die Übereinstimmung einerseits von der gewählten Korrektur und andererseits von der Temperatur abhängig ist. Bei der Methode I ist die Abweichung grösser als bei der Methode II, und die Übereinstimmung nimmt mit der Temperatur ab, bei α_3 mehr als bei α_2 und α_1 . Wie wichtig die Betrachtung der Temperaturabhängigkeit ist, ersieht man, wenn die Isotopie-Effekte der nullten Ordnung mit den Isotopie-Effekten der gebrochenen Ordnung bei 250° verglichen werden, siehe Tabelle IV, S. 27. Die Werte des Isotopie-Effektes unterscheiden sich bei dieser Temperatur kaum, die Temperaturkoeffizienten (Definition s. u.) unterscheiden sich schon im Vorzeichen. Aus diesem Grund wollen wir den Temperaturkoeffizienten etwas ausführlicher betrachten.

2) Der Temperaturkoeffizient

Der theoretische Temperaturkoeffizient I des Isotopie-Effektes ist in unserer Ableitung in Gleichung (10), Seite 6, durch die Differenz der Nullpunktsenergien E_0 gegeben.

$$\alpha = \exp(E_{OH} - E_{OD})/RT = \exp I/RT. \quad (20)$$

Es ist naheliegend, die Differenz der Aktivierungsenergien mit dem Temperaturkoeffizienten des Isotopie-Effektes zu vergleichen. Wir wollen deshalb die rein formale Beziehung zwischen dem Unterschied in den Aktivierungsenergien und dem Unterschied der Nullpunktsenergien berechnen und untersuchen, unter welchen Bedingungen der Vergleich beider Grössen erlaubt ist. Die Aussage bezieht sich dann nur auf den Gültigkeitsbereich der Näherungsformel (10), Seite 6.

Tabelle VII

Isotopie-Effekt

Vergleich der korrigierten, theoretischen Werte mit den experimentellen

Temp.	α_{theor}	α_{exp}	α_{kor}		Übereinstimmung in %	
			I	II	I	II ⁺⁾
190°	4.3	1.38	3.6	2.48	14.6	25.8
	3.08	1.66	2.59	2.06	41.5	62.3
	12.95	4.8	6.05	3.6	75.3	146
210°	4.04	1.35	3.04	2.46	17.2	24
	2.94	1.59	2.48	2.02	40	58
	11.6	3.48	5.55	3.54	54.5	98
230°	3.82	1.32	3.23	2.42	14.4	22.6
	2.8	1.51	2.37	1.96	37.2	53
	10.55	2.64	5.1	3.46	40.6	67.6
250°	3.63	1.26	3.08	2.34	12.5	19.4
	2.71	1.41	2.3	1.93	31.6	44
	9.67	2.0	4.76	3.32	26.8	43

Bei der Berechnung der Korrektur wurden folgende Werte des Deuterierungsgrades angenommen:

	C-H-Bindung	O-H-Bindung
HCOOD	0	79
DCOOH	76.3	0
DCOOD	76.3	40.7

⁺⁾ Korrektur I s. S. 29, Gl. (17) und Korrektur II Gl. (19) s. S. 29

Der theoretische Isotopie-Effekt ist durch die Gleichung (20) gegeben. Für den experimentellen Isotopie-Effekt können wir das Verhältnis zweier ARRHENIUS-Gleichungen schreiben:

$$= \frac{k_{\text{oH}} \cdot \exp(-q_{\text{H}}/RT)}{k_{\text{oD}} \cdot \exp(-q_{\text{D}}/RT)} = \frac{k_{\text{oH}}}{k_{\text{oD}}} \exp(-(q_{\text{H}} - q_{\text{D}})/RT). \quad (21)$$

k_{o} ist der Häufigkeitsfaktor und q die Aktivierungsenergie. Werden die Gleichungen (20) und (21) gleichgesetzt und logarithmiert, dann erhalten wir:

$$(E_{\text{oH}} - E_{\text{oD}})/RT = \ln(k_{\text{oH}}/k_{\text{oD}}) - (q_{\text{H}} - q_{\text{D}})/RT. \quad (22)$$

Durch eine Umformung geht Gleichung (22) in folgende Form über:

$$(E_{\text{oH}} - E_{\text{oD}}) + (q_{\text{H}} - q_{\text{D}}) = RT \ln(k_{\text{oH}}/k_{\text{oD}}). \quad (23)$$

In dieser Gleichung ist die Temperatur die einzige variable Grösse, das heisst, die Gleichung (23) ist die Bestimmungsgleichung für eine bestimmte Temperatur, die wir mit ϑ bezeichnen wollen.

Will man nur den Unterschied der Aktivierungsenergien mit dem Unterschied der Nullpunktsenergien vergleichen, dann muss eine der folgenden Bedingungen erfüllt sein:

1. Die Temperatur T muss gleich Null sein oder
2. die Häufigkeitsfaktoren müssen gleich sein.

Es ist daher nicht immer erlaubt, aus dem Unterschied der Aktivierungsenergien die Differenz der Nullpunktsenergien zu bestimmen.

Wenn wir die Glieder mit den gleichen Indizes aus Gleichung (23) separieren und umformen, dann erhalten wir eine Beziehung, die formal der „Theta-Beziehung“ entspricht (25).

$$\frac{E_{\text{oH}}}{R\vartheta} + \frac{q_{\text{H}}}{R\vartheta} = \ln k_{\text{oH}}. \quad (24)$$

$$b + \frac{q}{R\vartheta} = \ln k_{\text{o}} \quad (25)$$

Da die Unterschiede der Nullpunktsenergien nicht sehr gross sind, kann der erste Ausdruck in Gleichung (24) näherungsweise als isotope-invariant angesehen werden. In Figur 11 ist der Logarithmus des Häufigkeitsfaktors ($A = k_{\text{o}}$) gegen die

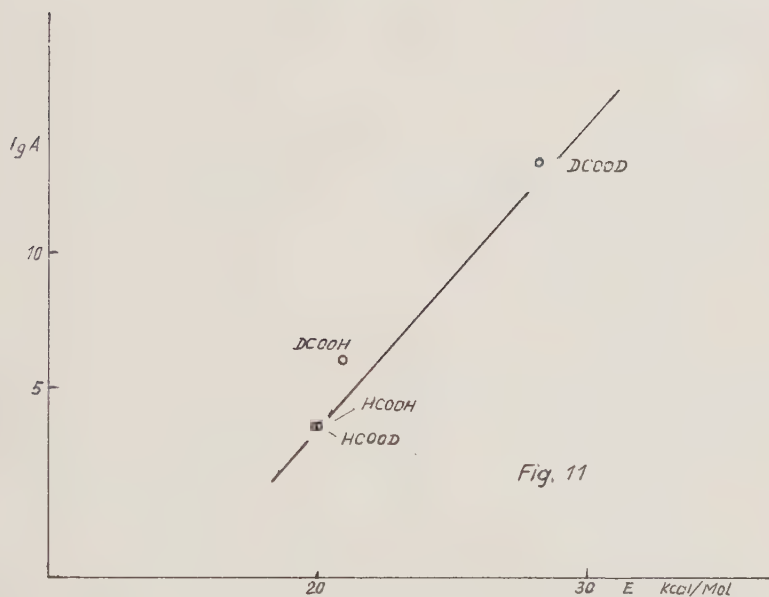


Fig. 11

Aktivierungsenergie aufgetragen. Diese Darstellung bezieht sich nur auf gemessene Werte an Silber in der nullten Ordnung und entspricht der Theta-Beziehung.

Bevor wir die experimentellen mit den theoretischen Temperaturkoeffizienten vergleichen, müssen wir ähnlich wie beim Isotopie-Effekt durch eine Korrektur den Deuterierungsgrad der Substanzen berücksichtigen. Die für die Korrektur nach der Methode I gegebene Gleichung (17), S. 29, wird mit Gleichung (20), S. 30, erweitert und logarithmiert. Dann erhalten wir die Gleichung:

$$\lg \alpha_{\text{kor}} = I/2 \cdot 3 \cdot R \cdot T + \lg \beta, \quad (26)$$

in der der Temperaturkoeffizient nicht nur von der Temperatur sondern auch vom Deuterierungsgrad unabhängig ist (β = Deuterierungsgrad). Das gleiche führen wir für die Korrektur nach der Methode II aus und gelangen zur folgenden Beziehung:

$$\lg \alpha_{\text{kor}} = \lg \frac{K_1}{K_1 a + K_2 b} = I_{\text{kor}}/2 \cdot 3 \cdot R \cdot T \quad (27)$$

In dieser Gleichung ist der Temperaturkoeffizient nicht mehr temperaturunabhängig durch die unterschiedlichen Aktivierungsenergien. Diese Tatsache steht im Widerspruch zur theoretischen Forderung, Gl. (20), die für die 100proz. Substanzen gilt, doch in erster Näherung kann man auch hier die Temperaturunabhängigkeit gelten lassen.

In Tabelle VIII s. S. 35, sind die theoretischen (entsprechend auch der Korrektur I), korrigierten (entsprechend der Korrektur II, näherungsweise) und die experimentellen Werte zusammengestellt. Vergleichen wir diese Werte, dann müssen wir feststellen, dass die experimentellen Daten in den meisten Fällen grösser sind als die theoretischen oder korrigierten und dass nur in wenigen Fällen eine Übereinstimmung gegeben ist. Die grossen Werte der experimentellen Temperaturkoeffizienten können also nicht mit dem Deuterierungsgrad erklärt werden, und wir müssen versuchen, auf eine andere Weise diese Abweichung zu begründen. Nehmen wir an, dass die Voraussetzung eines harmonischen Oszillators für die Bildung der Zustandssumme (s. S. 4 oder 8), beispielsweise durch die Adsorption nicht mehr zulässig ist, dann muss die Zustandssumme des harmonischen Oszillators durch die Anharmonizitätskonstante x_0 korrigiert werden (Lit. 47). Für den Isotopie-Effekt erhalten wir dann folgende Form:

$$\ln \alpha = I/RT + RT(x_O^H/E_O^H - x_O^D/E_O^D) - (x_O^H - x_O^D) + (x_O^H/E_O^H - x_O^D/E_O^D)/2/3Rt \pm \dots \quad (28)$$

Betrachten wir nur den Temperaturkoeffizienten, dann können wir schreiben:

$$I_{\text{anharmon}} = E_0^H (1 + 2x_0^H/3) - E_0^D (1 + 2x_0^D/3), \quad (29)$$

und deswegen lässt sich immer ein grösserer Temperaturkoeffizient erwarten, wenn die Anharmonizität nicht mehr vernachlässigbar klein ist und wenn $x_0^H > x_0^D$. Der temperaturunabhängige Term in Gleichung (28) vermindert den Isotopie-Effekt, und wir haben trotz grossem Temperaturkoeffizienten durch die Anharmonizität keine merkliche Zunahme bei dem Isotopie-Effekt. Da keine Werte über die Anharmonizität, insbesondere der adsorbierten Molekel, vorliegen, ist nur eine Abschätzung möglich, die ganz gut die Tendenz der Versuchsergebnisse beschreibt. Ausserdem wäre für die Erklärung dieser Erscheinung eine Überlagerung verschiedener Mechanismen denkbar.

Der Temperaturkoeffizient ist für die gebrochene Ordnung meistens negativ, das heisst, der Isotopie-Effekt wird mit der Temperatur grösser. Dieses Verhalten erklärt H. EYRING (Lit. 46) durch eine Reaktion, die bei Temperaturerhöhung von einem Mechanismus mit kleinem α zu einem anderen Mechanismus mit grossem α übergeht. Diese Feststellung scheint in unserem Falle nicht gültig zu sein, denn bei Temperaturerhöhung überwiegt immer die gebrochene Ordnung, die sicherlich (s. Tab. IV, S. 27) einen kleineren Isotopie-Effekt aufweist. Der wesentliche Unterschied liegt darin, dass im Fall der nullten Ordnung der Isotopie-Effekt aus dem Verhältnis (α_k) der Geschwindigkeitskonstanten gebildet wird (entsprechend Gleichung (20), Seite 30) und im Fall der gebrochenen Ordnung das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit (α_v).

$$\frac{v_H}{v_D} = \alpha_v = \frac{\tilde{\sigma}_H \cdot k_H}{\tilde{\sigma}_D \cdot k_D} = \frac{\tilde{\sigma}_H}{\tilde{\sigma}_D} \alpha_k = \frac{\tilde{\sigma}_H}{\tilde{\sigma}_D} \exp I/R \cdot T \quad (30)$$

Für das Verhältnis der Oberflächenbesetzung $\tilde{\sigma}$ (S. 22) setzen wir:

$$\frac{\tilde{\sigma}_H}{\tilde{\sigma}_D} = \frac{b_H (1 + b_D \cdot p)}{b_D (1 + b_H \cdot p)} \quad (31)$$

Um den Klammerausdruck zu kürzen und damit die Rechnung zu vereinfachen, betrachten wir den Grenzwert dieser Gleichung für $p \ll 1$. Das heisst, wir diskutieren die erste Ordnung als Grenzbedingung der gebrochenen Ordnung. In Gleichung (31) können wir b durch die Adsorptionswärme (s. S. 23) ausdrücken und erhalten: (Gl. 32).

$$\frac{\tilde{\sigma}_H}{\tilde{\sigma}_D} = \frac{b_o^H}{b_o^D} \exp (\lambda_H - \lambda_D)/R \cdot T \quad (32)$$

Für den Isotopie-Effekt in der ersten Ordnung ergibt sich aus Gl. (30) und Gl. (32):

$$\alpha_v = \frac{b_o^H}{b_o^D} \exp (I + \lambda_H - \lambda_D)/R \cdot T \quad (33)$$

Aus dieser Beziehung sehen wir, dass in der ersten Ordnung und natürlich in ähnlicher Richtung in der gebrochenen Ordnung die unterschiedlichen Adsorptionswärmen einen negativen Temperaturkoeffizienten hervorrufen können, und zwar immer dann, wenn die Bedingung $I + \lambda_H < \lambda_D$ gegeben ist.

Tabelle VIII

Der Temperaturkoeffizient I (kcal/Mol)

HCOOD	DCOOH	DCOOD	
I ₁	I ₂	I ₃	
1.34	1.0	2.34	theoretischer Wert
0.78	0.46	1.37	korrigierte theoretische Werte nach Methode II
0.92	1.32	8.3	Ag, nullte Ordnung
-0.92	-0.46	4.6	Ag, gebrochene Ordnung
-1.38	-1.38	-1.77	Pt, gebrochene Ordnung
3.2	0.92	1.37	Pt, nullte Ordnung (Lit. 42)
5.25	4.56	6.85	Au, nullte Ordnung (Lit. 42)

Der experimentelle Temperaturkoeffizient entspricht der Gleichung:

$$\alpha = B \cdot \exp (I/R \cdot T) \quad (34)$$

In der theoretischen Näherungsgleichung (20) ist $B = 1$. B enthält verschiedene Faktoren: die Verunreinigung der Substanz (entspricht der Korrektur nach der Methode I), die unterschiedlichen Stosszahlen der isotopen Molekeln, die Anharmonizität und den spezifischen Einfluss des Katalysators.

b) Der Reaktionsmechanismus.

Die Ameisensäuremolekel besitzt ein starkes Dipolmoment und liegt unter gewissen Bedingungen in der dimeren Form vor. Ob nun bei unserer Reaktionsbedingung assoziierte Molekeln zur Reaktion gelangen, kann aus der Gleichgewichtskonstanten für die thermische Dissoziation bimolekularer Molekeln nach WARING (Lit. 43) berechnet werden.

$$K_p = \frac{[\text{HCOOH}]^2}{[(\text{HCOOH})_2]} = 8.94 \cdot 10^{-3} \cdot 760 \cdot [\text{torr}]$$

Bei 100°C und 10 torr überwiegt die monomere Form mit 99%. Da jedoch unsere Versuchstemperaturen höher liegen, können wir behaupten, dass immer die monomere Form der Ameisensäure vorliegt.

Über das kinetische Verhalten der Reaktion erhalten wir aus den Untersuchungen über die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten ein genaues Bild. Bei den Messungen der nullten Ordnung können wir eine Diffusions- oder Konvektionshemmung ausschliessen, s. S. 27. Wir haben also eine reine chemische Reaktion, die zudem durch keinen Trennrohr- oder Anreicherungsseffekt überlagert ist, wie wir schon auf Seite 27 dargelegt haben.

In Tabelle VII sind die prozentualen Übereinstimmungen der experimentellen mit den korrigierten Werten des Isotopie-Effektes angeführt. Der Isotopie-Effekt ist immer erfüllt, und wir können daher annehmen, dass die Reaktion nach Mechanismus 3 verläuft, in dem gefordert wird, dass beide Wasserstoffatome geschwindigkeitsbestimmend abgespalten werden.

Die Abweichungen in der prozentualen Übereinstimmung haben verschiedene Ursachen. Die eine unmittelbare Ursache ist in der Temperatur zu suchen, denn bei niedriger Temperatur haben wir eine weit bessere Übereinstimmung als bei hoher Temperatur. Diese Temperaturabhängigkeit der Übereinstimmung ersieht man am besten am Temperaturkoeffizienten des Isotopie-Effektes selbst, der schon oben ausführlich diskutiert wurde. Eine weitere Ursache ist durch den Einfluss des Katalysators gegeben. Es besteht ein allgemeiner Zusammenhang zwischen der Grösse des Isotopie-Effektes oder des Temperaturkoeffizienten und der Grösse der Aktivierungsenergie (Lit. 29b), der sich für α_3 gut bestätigen lässt.

Tabelle IX

Aktivierungsenergie und Isotopie-Effekt

Kontakt	Ag	Au ⁽⁺⁾	Pt ⁽⁺⁾
Isotopie-Effekt (200°C)	4. 2	2. 85	2. 26
Aktivierungsenergie (DGOOD)	26. 8	18. 2	17. 4
Temperaturkoeffizient	8. 3	6. 85	1. 37

(+) Werte von J. VOGL (Lit. 42)

Eine entscheidende Vereinfachung und starke Idealisierung der tatsächlichen Gegebenheit ist die Annahme, die schon auf Seite 6 erwähnt wurde, dass eine vollständige Bindungsspaltung im Übergangszustand vorliegt. Tatsächlich wird auch hier eine restliche Bindungsenergie vorliegen, und deshalb wird man auch im Übergangszustand mit einer Nullpunktenergie rechnen müssen. Es ist durchaus vorstellbar, dass bei grosser Aktivierungsenergie der Beitrag der Nullpunktenergie im Übergangszustand wegen fast völliger Bindungslockerung vernachlässigbar ist, jedoch bei kleinen Aktivierungsenergien vermindert der Anteil der Nullpunktenergien des Übergangszustandes den Isotopie-Effekt bzw. seinen Temperaturkoeffizienten. Diese Überlegung überprüfen wir formal, indem wir in Gleichung (11), Seite 7, die Zustandssummen des Übergangszustandes berücksichtigen. Dann erhalten wir für den Isotopie-Effekt:

$$\alpha = \exp (I_{ads} - I^{\#}) / R \cdot T \quad (35)$$

I_{ads} = Differenz der Nullpunktenergien des adsorbierten Zustandes

$I^{\#}$ = Differenz der Nullpunktenergien des aktivierten Komplexes

Nehmen wir an, dass $I^{\#}$ die Differenz der Nullpunktenergien des aktivierten Komplexes stark von seiner Anharmonizität des Zwischenzustandes abhängig ist, dann ergibt, da die Anharmonizität x_0 umgekehrt proportional der Dissoziationsenergie beziehungsweise der Aktivierungsenergie ist, die Korrektur (s. S. 33) ganz einfach:

$$I_{exp} = I_{ads} - I^{\#} a(1/q) \quad (36)$$

Diese stark vereinfachte Darstellung zeigt deutlich, dass bei grosser Aktivierungsenergie die Differenz der Nullpunktenergien ($= I^{\#}$) des aktivierten Komplexes

vernachlässigbar ist, jedoch bei kleinen Aktivierungsenergien den Temperaturkoeffizienten und damit den Isotopie-Effekt vermindern kann.

Die allgemeine transition state Theorie fordert für jeden Freiheitsgrad Anregungszustände. Jeder Freiheitsgrad kann daher angeregt werden, und daraus resultiert, dass ein kinetischer Isotopie-Effekt unabhängig vom Mechanismus stets zu erwarten ist, ähnlich wie bei dem sekundären Isotopie-Effekt. Wir haben diese allgemeine Form insofern eingeschränkt, als wir für bestimmte Mechanismen bestimmte Freiheitsgrade für die Energieaufnahme fordern, wie es N. B. SLATER (Lit. 44) für den Sonderfall der Energieverteilung in einer Molekel beschrieben hat. Bei dieser geforderten Energieverteilung kann eine vielatomige Molekel im günstigsten Fall als zweiatomig, je nach Reaktionsmechanismus, betrachtet werden. Die experimentelle Bestätigung dieser theoretischen Forderung soll durch die Untersuchung der Dehydrierung von Deutero-Ameisensäure an Oxyden erbracht werden (Lit. 45).

Für den Mechanismus 3 sind schon auf Seite 9 zwei mögliche Adsorptionszustände erwähnt worden, und zwar eine Zweipunktadsorption, bei der beide Wasserstoffatome mit dem Katalysator eine Bindung eingehen und eine Einpunktadsorption, bei der der Carbonylsauerstoff vom Katalysator bindungsmässig beansprucht wird. Auf Grund der Bestimmung von Reaktionsmechanismen und kinetischen Untersuchungen findet man in der Literatur verschiedene Annahmen über den Adsorptionszustand. So haben R. SUHRMANN und G. WEDLER (Lit. 27) für eine Dehydratisierungsreaktion der Ameisensäure an Nickel eine Einpunktadsorption vorgeschlagen und D. D. ELEY und P. LUETIC (Lit. 39) für die Dehydrierungsreaktion eine Zweipunktadsorption. Diese Schlussfolgerungen sind weder zwingend noch eindeutig, da beispielsweise für eine Dehydrierungsreaktion sowohl eine Einpunkt- als auch eine Zweipunktadsorption vorstellbar ist. Da der Adsorptionszustand aus kinetischen Untersuchungen nicht direkt bestimmbar ist, versuchten KOZO HIRATO et al. (Lit. 49) sowie J. FAHRENFORT und H. F. HAZE-BROEK (Lit. 50) mit Hilfe von Ultrarotaufnahmen der adsorbierten Molekeln die Frage der Reaktionsstrukturen zu lösen. Die zitierten Autoren fanden bei der adsorbierten Ameisensäure an Metallen die Formiatstruktur, die dem Mechanismus von RIENÄCKER entspricht (s. S. 9). Wegen der stark polaren Eigenschaften dieser Struktur ist das Auftreten ihrer Adsorptionsbanden im Infrarotspektrum verständlich und darf noch nicht zu dem Schluss führen, dass sie als einzig vorliegende Struktur auch den Zwischenzustand der Zersetzungsreaktion darstellt. Es wäre ebenso denkbar, dass weniger polare, im Infrarotspektrum nicht erscheinende Strukturen in vergleichbaren Konzentrationen an der Oberfläche vorliegen und mit der gleichen Wahrscheinlichkeit Zwischenzustände der Reaktion sein können. Schliesslich ist zu beachten, dass mit der Infrarotspektroskopie Adsorptionsschichten in ihrer Gesamtheit erfasst werden, während für die Katalyse auch nur ein gewisser Anteil der Oberfläche wirksam sein kann.

Schon K. B. WIBERG (Lit. 24b) hat auf die Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Reaktionsmechanismus durch den kinetischen Isotopie-Effekt hingewiesen. Trotzdem erlaubt uns der kinetische Isotopie-Effekt, die in der zur Theorie des elektronischen Faktors aufgestellte Behauptung von HAUFFE (Lit. 15) und DOWDEN (Lit. 10), dass die Elektronenübergänge geschwindigkeitsbestimmend seien, zu widerlegen.

c) Die Theorie des elektronischen Faktors.

In der Theorie des elektronischen Faktors wird durch die Unterscheidung einer Donator- und Akzeptorreaktion die Richtung der Elektronenbeanspruchung festgelegt. Diese elektronische Wechselwirkung soll nach DOWDEN (Lit. 10) und HAUFFE (Lit. 15) als Elektronenübergang aufgefasst werden, wodurch am Katalysator ein ionogener Zwischenzustand gebildet wird. Es wird weiterhin behauptet, dass dieser Elektronenübergang als geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt der Reaktion zu betrachten ist. Die Messungen der Widerstandsänderungen an dünnen Metallfilmen zeigen, dass schon bei der Adsorption von Dämpfen (Lit. 27) elektronische Wechselwirkung eintritt, und zwar bei Temperaturen, bei denen keine messbare Reaktion zu beobachten ist. Es ist daher sehr unwahrscheinlich, dass die Elektronen, die schon bei der Adsorption mit dem Kontakt in Wechselwirkung getreten sind, im Reaktionsschritt geschwindigkeitsbestimmend übergehen.

Die Theorie des elektronischen Faktors in der geschilderten Form könnte einen Isotopie-Effekt nur über unterschiedliche Ionisierungsenergien oder appearance Potentiale erklären. In den massenspektroskopischen Untersuchungen haben wir tatsächlich bei der HCOOH ein kleineres appearance Potential als bei der DCOOD gefunden. Jedoch dieser Befund bestätigt nicht die Annahme geschwindigkeitsbestimmender Elektronenübergänge. M. KRAUS und A. KROPP (Lit. 33) haben experimentell und theoretisch nachgewiesen, dass bei Elektronenübergängen ohne Schwingungsanregung kein Unterschied im appearance potential auftritt; das heisst, der Unterschied wird nur deswegen hervorgerufen, weil die Isotopen Moleküllionen sich nicht im tiefsten Zustand der Schwingungsanregung befinden. Ein Elektronenübergang ohne Schwingungsanregung wird auch als adiabatische Ionisation bezeichnet, wobei hier adiabatisch „keine Schwingungsanregung“ bedeutet. Bei vielatomigen Molekeln wird für den wahrscheinlichsten Übergang eine relativ hohe Schwingungsanregung erwartet.

Bei einer adiabatischen Ionisation können wir keinen Isotopie-Effekt erwarten, da kein Unterschied in den Ionisierungsenergien besteht. Es muss zwangsläufig für jeden beobachteten Isotopie-Effekt auch nach der Theorie nach HAUFFE eine Schwingungsanregung eintreten, wobei die Grösse des Isotopie-Effektes nur

vom erreichten Schwingungszustand des betreffenden isotonen Atoms abhängen würde. Da jedoch eine Schwingungsanregung nach HAUFFE nicht berücksichtigt wird, kann der Isotopie-Effekt nach dieser Theorie keine Erklärung finden.

Die ursprüngliche Theorie des elektronischen Faktors, wie sie von G. -M. SCHWAB aufgestellt wurde, besagt, dass die Aktivierungsenergie von der Elektronenkonzentration beeinflusst wird. Nach dieser Theorie wird die Erscheinung des Isotopie-Effektes nicht ausgeschlossen sondern verfeinert. Hier wird nicht der Elektronenübergang als geschwindigkeitsbestimmend betrachtet. Vielmehr werden die heterogenen Bindungsanteile in der chemisorbierten Molekel verändert. Das führt zwangsläufig zu veränderten Bindungsstrukturen des Übergangskomplexes, so dass auch eine Reaktion durch Schwingungsanregung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt durch die Elektronendichte indirekt beeinflusst wird. Wie dieser elektronische Faktor die Schwingungsenergie beeinflusst, zeigt der Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie und Isotopie-Effekt.

E. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Zersetzungsreaktionen der Deutero-Ameisensäuren, DCOOD, DCOOH und HCOOD sowie der gewöhnlichen Ameisensäure an Silber und Platin bei Temperaturen von 190⁰ bis 250⁰C und bei Drucken von 10⁻³ bis 10 torr untersucht. Ziel und Zweck dieser Untersuchungen ist, mit Hilfe des kinetischen Isotopie-Effektes einerseits die „Theorie des elektronischen Faktors“ und die „Transitions State Theorie“ zu prüfen, andererseits Aufschluss über den Reaktionsmechanismus zu bekommen.

Die wichtigsten Versuchsergebnisse sind:

1. Bei unseren Versuchstemperaturen verlaufen alle Reaktionen oberhalb eines Druckes von einem torr nach der nullten Ordnung, unterhalb dieses Druckes nach der gebrochenen ²⁴Ordnung.

2. Bei allen Deutero-Ameisensäuren haben wir einen Isotopie-Effekt gefunden, das heisst, die Reaktionsgeschwindigkeiten der Deutero-Ameisensäuren sind immer kleiner als die der gewöhnlichen Ameisensäure bei gleichen Versuchsbedingungen. Es erscheint daher ein Reaktionsmechanismus sehr wahrscheinlich, bei dem beide Wasserstoffatome geschwindigkeitsbestimmend abgespalten werden. Eine eindeutige Entscheidungsmöglichkeit über den Adsorptionszustand bei diesem Reaktionsmechanismus ist bis jetzt nicht gegeben.

3. Der Isotopie-Effekt ist in der gebrochenen Ordnung kleiner als in der nullten Ordnung. Der Temperaturkoeffizient des Isotopie-Effektes ist in der nullten Ordnung positiv und in der gebrochenen Ordnung negativ. Der theoretische Temperaturkoeffizient ist als Differenz der Nullpunktsenergien positiv, wie in der nullten Ordnung. In der gebrochenen Ordnung wird durch den Einfluss der unterschiedlichen Adsorptionswärmen der isotopen Molekeln der Temperaturkoeffizient negativ.

4. Der gemessene Temperaturkoeffizient ist meist grösser als der theoretische Temperaturkoeffizient, der sich aus der Berechnung der Zustandssumme für einen harmonischen Oszillator ergibt. Bei Berücksichtigung der Anharmonizität lässt sich ein grösserer Temperaturkoeffizient abschätzen.

Der spezifische Einfluss eines Katalysators auf den Isotopie-Effekt wird wesentlich durch die verbleibende Bindungsenergie im aktivierten Komplex bestimmt. Dieser Bindungsanteil müsste eigentlich in der theoretischen Ableitung für den Isotopie-Effekt besonders bei kleinen Aktivierungsenergien berücksichtigt werden, weil die restlichen Nullpunktsenergien des Übergangszustandes den Isotopie-Effekt stark vermindern können. Bei grossen Aktivierungsenergien erscheint die Bedingung für eine völlige Bindungsspaltung am besten erfüllt. Da die Aktivierungsenergien von der Elektronenkonzentration des Katalysators abhängig sind, erkennt man, dass für die Beschreibung katalytischer Vorgänge sowohl der

„elektronische Faktor“ nach SCHWAB als auch die Berücksichtigung der Schwingungsenergien notwendig sind.

Nach der Theorie des „elektronischen Faktors“ in der Form von HAUFFE, die keine Schwingungsanregung berücksichtigt, ist ein Isotopie-Effekt nicht möglich.

F. Literaturverzeichnis

- 1) G. -M. Schwab u. E. Schwab-Agallidis, Berichte der dtsh. Chem. Ges.
76, 1228 (1943)
- 2) G. -M. Schwab, Z. Elektrochem. 53, 274 (1949)
- 3) G. -M. Schwab u. Pesmatjoglou, J. phys. colloid: Chem. 52, 1046
(1948)
- 4) G. -M. Schwab u. G. Petroustos, J. phys. colloid. Chem. 54, 581
(1950)
- 5) G. -M. Schwab u. A. Karatzas, Z. Elektrochem. 50, 242 (1944)
- 6) D. A. Dowden u. P. W. Reynolds, Disc. Farad. Soc. 8, 184 (1950)
- 7) G. Rienäcker u. H. Bremer, Z. anorg. allgem. Chem. 272, 126
(1953)
- 8) R. Suhrmann, Angewandte Chemie 68, 784 (1956)
- 9) D. K. Walton u. F. H. Verhoek, Advances in Catalysis Vol 10,
682 N. Y. (1957)
- 10) D. A. Dowden, J. Chem. Soc. London, 242 (1950)
- 11) C. Kembal, Proc. Roy. Soc. London, 214, 413
(1952)
- 12) J. Mc. D. Baker u. G. I. Jenkins, Advances in Catalysis Vol 7. 1 N. Y.
(1955)
- 13) D. D. Eley, Z. Elektrochem. 60, 797 (1956)
- 14) W. E. Garner, Advances in Catalysis Vol 9. 196
N. Y. (1957)
- 15) K. Hauße, Advances in Catalysis Vol 9. 187
N. Y. (1957)
- 16) G. -M. Schwab, G. Greger,
S. Krawczynski u. M. Penzkofer, Z. phys. Chem. N. F. 15, 363 (1958)
- 17) M. Born u. V. Weisskopf, Z. phys. Chem. (B) 12, 206 (1931)
- 18) E. Cremer u. M. Polanyi, Z. phys. Chem. (B) 19, 443 (1932)
- 19) J. C. Jungers u. H. S. Taylor, J. Amer. Chem. Soc. 57, 679 (1935)
- 20) R. M. Barrer, Trans. Faraday Soc. 32, 490 (1936)
- 21) T. Tscholski, Z. phys. Chem. 40 A, 333 (1938)
- 22) HEyring u. A. Sherman, J. Chem. Phys. 1, 345 (1933)
- 23) J. Bigeleisen u. M. G. Mayer, J. Chem. Phys. 15, 261 (1947)
- 24a) J. Bigeleisen, J. Chem. Phys. 17, 675 (1949)
- 24b) K. B. Wiberg, Chem. Rev. 55, 713 (1955)
- 25) SGlasstone, K. J. Laidler u.
H. Eyring, The Theory of Rate Process
McGraw-Hill, N. Y. (1941)
- 26) F. London, Z. Elektrochem. 35, 552 (1929)
- 27) R. Suhrmann u. G. Wedler, Z. Elektrochem. 60, 892 (1956)

- 28) G. Rienäcker u. N. Hansen,
- 29) L. G. Bonner u. R. Hofstadter,
R. Hofstadter,
- 30) R. C. Herman u. V. Williams,
- 31) R. C. Millikan u. K. S. Pitzer,
- 32) H. G. Barbour u. W. F. Hamilton,
- 33) M. Kraus u. A. Kropf,
- 34) F. P. Lossing, A. W. Tichner u.
W. A. Bryce,
- 35) H. Neuert,
- 36) R. E. Honig,
- 37) I. Kirschbaum,
- 38) G. -M. Schwab,
- 39) D. D. Eley u. P. Luetic,
- 40) G. Rienäcker, Wessing u. Trautmann,
- 41) G. -M. Schwab u. Holz,
- 42) J. Vogl,
- 43) W. Waring,
- 44) N. B. Slater,
- 45) J. Block u. C. Del Pino,
- 46) H. Eyring u. F. W. Cagler
- 47) A. Eucken,
- 48) G. -M. Schwab u. G. Drikos,
- 49) KozoHirato, KenjiFueki,
YaswoNakai u. KatoroShindo,
- 50) J. Fahrenfort u. H. F. Hazebroek

Z. Elektrochem. 60, 887 (1956)
J. Chem. Phys. 6, 531 (1938)
J. Chem. Phys. 6, 540 (1938)
J. Chem. Phys. 8, 447 (1940)
J. Chem. Phys. 27, 1305 (1957)
J. Biol. Chem. 69, 654 (1924)
J. Chem. Phys. 26, 1776 (1957)
J. Chem. Phys. 19, 1254 (1951)

Z. Naturforschg. 7a, 293 (1952)
J. Chem. Phys. 16, 105 (1948)
Physical Properties and Analysis of
Heavy Water , McGraw-Hill, N.Y.
(1951)

Handbuch der Katalyse Bd. V
Springer-Verlag, Wien (1957)
Trans. Farady Soc, 53, 1483(1957)
Z. anorg. Chem. 236, 252 (1938)
Z. Anorg. Chem. 252, 205 (1944)
Diplomarbeit, Phys. -Chem. Inst. d.
Universität München (1958)
Chem. Rev. 51, 171 (1952)
Proc. Roy Soc. (London) A 194, 112
(1948)

private Mitteilung
J. Phys. Chem. 56, 889 (1952)
Lehrbuch der chem. Physik
Band II, S. 271, Leipzig (1943)
Z. Elektrochem. 50, 97 (1944)

Bull. Chem. Soc. Jap. 31, 783
(1958)

Z. f. Phys. Chem. N. F. im Druck

Lebenslauf

Ich, Johann Kral, wurde als Sohn des Kaufmanns Johann Kral und seiner Ehefrau Maria Kral, geb. Schnabl, am 21. Mai 1930 in Prachatitz (Č. S. R.) geboren. Dort besuchte ich von 1936 bis 1940 die Volksschule. Von 1940 bis 1945 war ich Schüler der Oberrealschule in Prachatitz. Nach der Aussiedlung besuchte ich von 1946 bis zur Erteilung der Reife Juli 1950 die Oberrealschule in Passau. 1950/51 war ich Kursteilnehmer der Wirtschaftsaufbauschule der Stadt München und im Wintersemester 1951 begann ich mit dem Studium der Physik an der Universität München. Im Sommer 1955 bestand ich die Diplom-Vorprüfung für Physik und im Januar 1956 wurde ich Mitglied des Physikalisch-Chemischen Institutes der Universität München. Unter Anleitung von Dr. J. Block war ich seitdem mit der Anfertigung meiner Diplomarbeit und der vorliegenden Dissertation beschäftigt.

